Substituenteneffekte auf das Gleichgewicht Cis-1-Methyl-2-Vinylcyclopropan ⇌ Cis-1,4-Hexadien stereoselektive Cyclopropansynthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Wolfgang Rüngeler

aus Oberhausen

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549615_0006

Substituenteneffekte auf das Gleichgewicht Cis-1-Methyl-2-Vinylcyclopropan $\rightleftharpoons$ Cis-1,4-Hexadien stereoselektive Cyclopropansynthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Wolfgang Rüngeler

aus Oberhausen

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. F.-G. Klärner

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Oktober 1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1977 bis März 1981 am Lehrstuhl für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, für die Stellung des Themas dieser Arbeit, für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung und für anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W.R. Roth danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Für meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Durchführung und Ergebnisse	4
2.1.	Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung	4
2.1.1.	Einführung in die Problematik	4
2.1.2.	Synthese der Hexadienole 29a-e	9
2.1.3.	Thermolyse der Hexadienole 29a-e	16
2.1.3.1.	Optimierung der Thermolysebedingungen	16
2.1.3.2.	Durchführung der Thermolyse	20
2.1.3.3.	Strukturzuordnung	22
2.1.3.3.1.	^{1}H-NMR-Spektroskopie	22
2.1.3.3.2.	auf chemischen Weg	29
2.1.3.4.	Stabilität der Aldehyde 31a-e	33
2.1.4.	Diskussion der Ergebnisse	37
2.2.	Estereinfluß auf die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung	40
2.2.1.	Einführung in die Problematik	40
2.2.2.	Synthese von E- und Z-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester 63, 71	49
2.2.3.	Synthese von cis-1,4-Hexadien-2-carbonsäuremethylester 64	54
2.2.4.	Synthese von 6,6,6-Trideutero-1,4-hexadien-2-carbonsäuremethylester 81	60
2.2.5.	Synthese von Z-,E-,E-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-3-carbonsäuremethylester 65	62
2.2.6.	Die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung	66

Seite

2.2.6.1. Thermolyse von 3 66

2.2.6.2. Thermolyse von 63 68

2.2.6.3. Thermolyse von 81 71

2.2.6.4. Thermolyse von 65 79

2.2.7. Diskussion der Ergebnisse 84

2.3. Die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung im Oxiran-System 89

2.3.1. Einführung in die Problematik 89

2.3.2. Synthese von 1-Methyl-2-vinyloxiran 8 93

2.3.3. Thermolyse von 8 96

2.3.4. Diskussion der Ergebnisse 101

3. Zusammenfassung 104

Experimenteller Teil

4. Geräte und Betriebsbedingungen 108

4.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie 108

4.2. IR-Spektroskopie 108

4.3. Massenspektrometrie 108

4.4. Gaschromatographie 109

4.5. Thermolysen 110

5. Synthesen und Thermolysen 114

5.1. der Aldehyde 31a-e 114

5.2. der Ester 63, 65, 81 152

5.3. kinetische Messungen bei 63, 65, 81 178

5.4. des Oxirans 8 194

6. Anhang 200

6.1. Berechnung der Thermolyse von 81 200

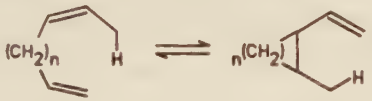
6.2. Formeln, Konstanten 202

6.3. Ausbeuteberechnung 203

7. Literaturverzeichnis 204

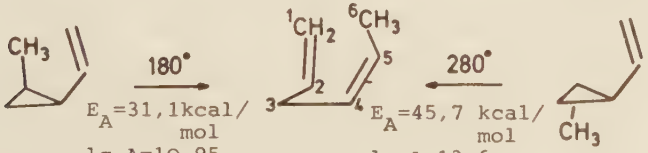
1. Einleitung

Die thermisch induzierte 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung $\underline{1} \rightleftharpoons \underline{2}$ (n = 1) gehört zu der Klasse der intramolekularen En-Reaktionen, die in jüngster Zeit als Methode zur stereoselektiven Synthese von cyclischen Verbindungen (n > 2) große Beachtung gefunden hat[1]. Während bei n > 2 das Gleichgewicht auf der cyclischen Seite liegt, verschieben bei n = 1 offenbar Ringspannungseffekte das Gleichgewicht zugunsten des acyclischen Diens[2].



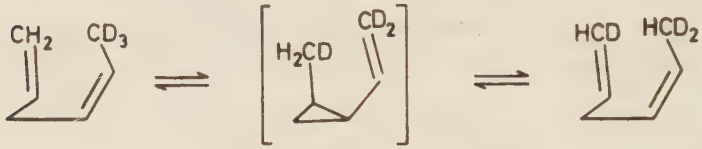
$\underline{1}$ $\underline{2}$

Im Einklang mit einem konzertierten Prozeß erfolgt die Umlagerung des cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropans (cis-$\underline{3}$) bei tiefen Temperaturen mit einer geringeren Aktivierungsenergie als die des entsprechenden trans-1-Methyl-2-vinylcyclopropans (trans-$\underline{3}$), bei dem aus Gründen der Molekülgeometrie ein Synchronprozeß auszuschließen ist. In diesem Fall dürfte der Wasserstoffverschiebung eine geometrische trans-cis-Isomerisierung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt vorgelagert sein.



cis-$\underline{3}$ $\underline{4}$ trans-$\underline{3}$

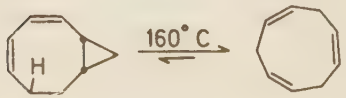
Die Reversibilität der Homodienylwasserstoffverschiebung haben Roth und König[2a,3)] mit Hilfe des spezifisch deuterierten Hexadiens ($\underline{4}$-d_3) nachgewiesen. Bei Temperaturen um 300°C erfährt $\underline{4}$-d_3 eine intramolekulare Neuverteilung des Deuteriums ($\underline{4}$-$d_3 \rightleftharpoons \underline{4}'$-$d_3$), die sich zwanglos durch reversible 1,5-Wasserstoffverschiebungen über das intermediär gebildete Methylvinylcyclopropan (cis-$\underline{3}$-d_3) erklären läßt.



$\underline{4}$-d_3 cis-$\underline{3}$-d_3 $\underline{4}'$-d_3

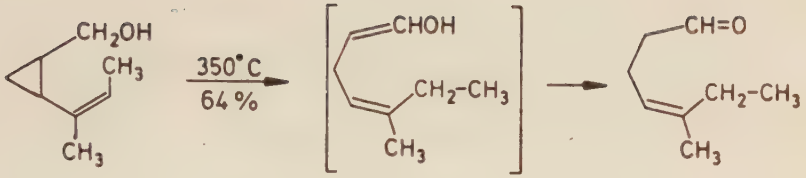
Aufgrund der vorgestellten Gleichgewichtslage beschränkte sich die präparative Anwendung der Homodienylwasserstoffverschiebung, trotz ihres einheitlichen Reaktionsverlaufs, hauptsächlich auf stereoselektive Olefinsynthesen. Zwei Beispiele sollen hier repräsentativ vorgestellt werden: 1. die Darstellung des 1,4,7-Cyclononatriens $\underline{6}$[4)], das als potentielles "Trishomobenzol" Interesse erregt hat; 2. die stereoselektive Synthese des trisubstituierten Olefins $\underline{7}$[5)], das zur Darstellung des Cecropia-Juvenilhormons benötigt wurde.

Schema 1:



$\underline{5}$ $\underline{6}$

([6]∞ : [5]∞ = 93 : 7)

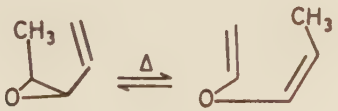


7

Diese Methode sollte jedoch prinzipiell auch in umgekehrter Weise für stereoselektive Cyclopropansynthesen geeignet sein, wenn es gelingt, das Gleichgewicht z.B. durch Substituenteneffekte zur cyclischen Seite zu verschieben.

In dieser Arbeit wird der Effekt einer Hydroxylfunktion an C-6 und einer Estergruppe an C-2 bzw. C-3 des Hexadiens 4 auf die Geschwindigkeit und das Gleichgewichtsverhältnis der Umlagerung cis-3 ⇌ 4 untersucht.

Außerdem wird die im Stammsystem noch unbekannte Homodienylwasserstoffverschiebung des 1-Methyl-2-vinyloxirans 8 beschrieben.



8 9

2. Durchführung und Ergebnisse

2.1. Die Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung

2.1.1. Einführung in die Problematik

Einen großen Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts der Homodienylwasserstoffverschiebung erwartet man, wenn sich während der Reaktion eine C=O-Doppelbindung auf Kosten einer instabileren C=C-Doppelbindung bilden kann. Gleichgewichtsverschiebungen, die auf diesem Effekt beruhen, sind bereits bei einigen anderen Umlagerungsreaktionen beobachtet worden.
cis-1,2-Divinylcyclopropan 10 lagert sich bereits bei 0°C vollständig zum 1,4-Cycloheptadien 11 um[6]. Eine entsprechende vollständige Umlagerung wurde auch für das bicyclische cis-1,2-Divinylcyclopropan-Derivat 12 festgestellt[7]. In den analogen Systemen 14 ⇌ 15[8] und 16 ⇌ 17[9], in denen jeweils eine Vinylgruppe durch eine Aldehydfunktion ersetzt wurde, liegt das Gleichgewicht auf der Aldehydseite (Schema 2).

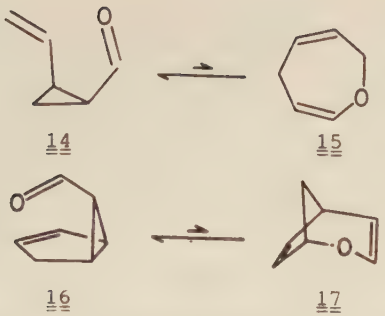
Schema 2:

10 11

$\Delta H^{\ddagger}$ 10 11 = 19,38 kcal/mol (6b)
= 18,8 kcal/mol (6a)

12 13

$\Delta H^{\ddagger}$ 12 13 = 22,3 kcal/mol



14 15

$\Delta H^{\neq}_{15,14}$ = 23,0 kcal/mol

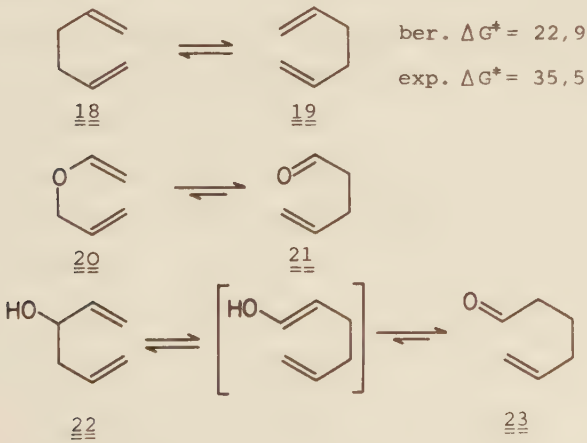
$K = [14]_{\infty} / [15]_{\infty} = 19$

16 17

$K = [16]_{\infty} / [17]_{\infty} = 2,33$

Ein ähnlicher Effekt resultiert auch aus dem Vergleich der degenerierten Cope-Umlagerung 18 ⇌ 19, bei der die Gleichgewichtskonstante natürlich K = 1 ist, mit der Claisen- (20 21) und der Oxy-Cope-Umlagerung (22 ⇌ 23). Bei der Claisen-Umlagerung wird im Zuge der Reaktion unmittelbar eine C=O-Doppelbindung auf Kosten einer C=C-Doppelbindung ausgebildet. Im Fall der Oxy-Cope-Umlagerung bildet sich die C=O-Doppelbindung erst nach einer Enol-Keto-Tautomerie aus[10].

Schema 3:



18 19

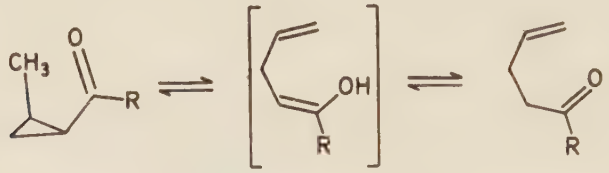
ber. $\Delta G^{\neq}$ = 22,9 kcal/mol (10b)

exp. $\Delta G^{\neq}$ = 35,5 kcal/mol (10c)

20 21

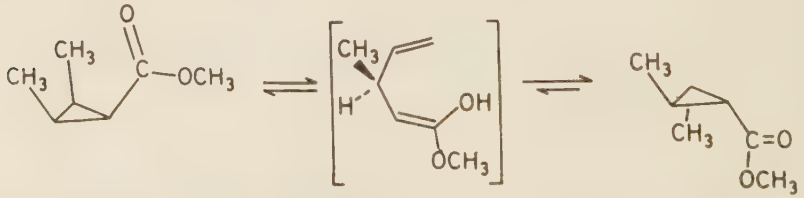
22 23

Für die Homodienylwasserstoffverschiebung wurde an mehreren Beispielen gezeigt, daß die C=C-Doppelbindung im cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropanderivaten durch eine C=O-Doppelbindung ersetzt werden kann. Ausgehend von Verbindungen des Typs 24 erhält man die offenkettigen Carbonylderivate des Typs 26.



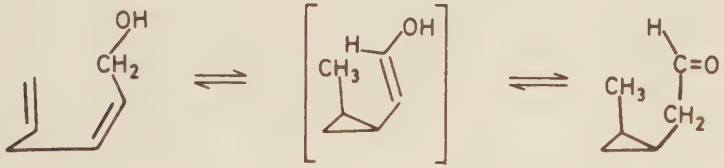
24 25 26

Gajewski und Mitarbeiter[11] konnten zeigen, daß das als Intermediärprodukt erwartete Enol 25 nicht nur thermodynamisch instabiler ist als das Produkt 26, sondern auch als das Cyclopropanderivat 24. Sie haben ihre Untersuchung am Ester 26 durchgeführt. Die bei der Gasphasenthermolyse beobachtete Diastereomerisierung 27 ⇌ 28 interpretierten sie als Ausdruck einer zweimaligen Homodienylwasserstoffverschiebung, bei der im zweiten Schritt der Cyclopropanester 28 zurückgebildet wird.



27 28

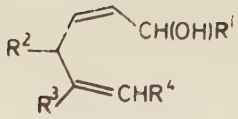
Diese Erfahrungen mit der C=O-Doppelbindung sollen nun auf unsere Zielsetzung übertragen werden, nämlich die Homodienylwasserstoffverschiebung als Methode zur Cyclopropansynthese zu verwenden. Um die hierfür notwendige Gleichgewichtsverlagerung vom acyclischen Hexadien zur Cyclopropanseite hin zu erreichen, scheint eine Hydroxylfunktion an C-6 des Hexadiens besonders geeignet zu sein. Als Primärprodukt der Wasserstoffverschiebung von 29a erwartet man das Enol 30a, das sich durch eine Enol-Keto-Tautomerie zum Aldehyd 31a stabilisieren kann.



29a 30a 31a

Nach einer Abschätzung der Bindungsenthalpien mit Benson-Inkrementen[12] liefert die Enol-Keto-Tautomerie den Energiegewinn, damit die Umlagerung 29a ⇌ 31a exotherm wird ($\Delta\Delta H_f^o$ = - 8,8 kcal/mol). Die Umlagerung des Stammsystems 4 ⇌ cis-3 ist dagegen endotherm ($\Delta\Delta H_f^o$ = + 6,4 kcal/mol).

Für einen Test dieser Methode haben wir die Hexadienole 29a bis 29e synthetisiert und ihr thermisches Verhalten untersucht.



29

	^1R	^2R	^3R	^4R
a	H	H	H	H
b	H	CH_3	H	H
c	H	H	CH_3	H
d	CH_3	H	H	H
e	H	CH_3	H	CH_3

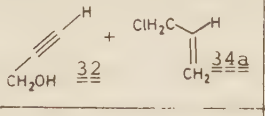
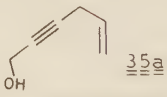
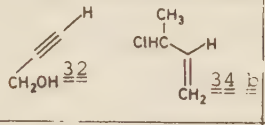
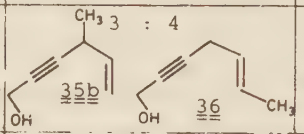
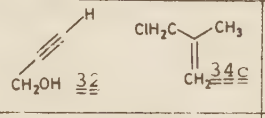
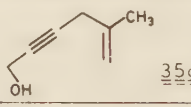
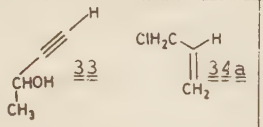
2.1.2. Synthese der Hexadienole 29a - 29e

Die Hexadienole 29a - 29e lassen sich mit Ausnahme vom 29e analog der bekannten Synthese von 29a in zwei Stufen herstellen. In der ersten Stufe erfolgt die in schwach basischem Milieu mit Kupfer(I)chlorid katalysierte C-C-Verknüpfung von Propargylalkohol 32 (bzw. Butinol 33) mit den verschieden substituierten Allylchloriden 34a - 34c. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Kurtz[13] lassen sich die primären Allylchloride problemlos mit 32 bzw. 33 kuppeln. Die von uns erreichten, in Tabelle 1, aufgeführten Ausbeuten übertreffen dabei die Literaturausbeuten. Wir führen diese Ausbeutesteigerung darauf zurück, daß wir den pH-Wert während der Reaktion, abweichend von der Literaturvorschrift, mit Hilfe eines Potentiostaten genau eingehalten haben und außerdem die von Kurtz durchgeführten 10-Mol Ansätze reduziert haben auf 0,8 Mol.

Im Fall des sekundären Allylchlorids 34b werden beide Produkte der C-C-Verknüpfung in einer Gesamtausbeute von 75% gebildet. Das Isomerengemisch ([35b]: [36] = 3 : 4)wurde gaschromatographisch getrennt.

Bei der Umsetzung von dem nach einer bekannten Vorschrift aus Crotonaldehyd gewonnenen 4-Brom-2-pentens 37 mit Propargylalkohol 32 findet man nur O-Alkylierung. Als einziges Produkt isoliert man 38 in 59 proz. Ausbeute (Schema 4). Das gewünschte Produkt 35e läßt sich jedoch auf einem Umweg herstellen, analog einer alternativen Vorschrift für 35a von Bohlmann et al.[14].

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der Darstellung von 35a - 35d

Edukte	Produkt	Reakt temp.	pH	Ausbeute ber.	Ausbeute ber.
 32 + 34a	 35a	80	7,5	79%	75%
 32 34b	 3 : 4 35b 36	80	7,5	75%	74%
 32 34c	 35c	80	7,0	77%	74%
 33 34a	35d	60	6,5	85%	59%

Man schützt die OH-Funktion des Propargylalkohols als Tetrahydropyranylether. Für die C-Alkylierung wird der THP-Ether 39 zunächst mit Ethylmagnesiumbromid und anschließend mit 37 und katalytischen Mengen Kupfer(I)chlorid umgesetzt. Bei der sauren Aufarbeitung wird die Acetalfunktion mit hydrolysiert. Man erhält den Alkohol 35e in 89% Ausbeute (Schema 4).

Die strukturelle Zuordnung der Hexadienole 35a - 35e erfolgte mit Hilfe ihrer Spektren. Die IR-Spektren stimmen mit den von Kurtz publizierten Daten überein. In Tabelle 2 sind die ^{1}H-NMR-Daten zusammengestellt, die mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang stehen.

Schema 4:

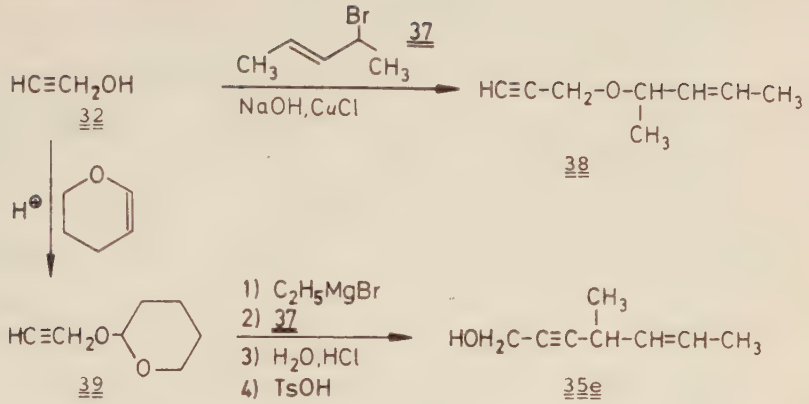


Tabelle 2: ^{1}H-NMR-Daten von 35a-35e, 36 (60MHz, CCl_4, TMS)

Produkte	Chem. Versch. δ (ppm)					
	1-H	2-H	3-H	6-H	OH	CH_3
$HOH_2C-C^{5}\equiv C^{4}-CH_2^{3}-CH^{2}=CH_2^{1}$ 35a	4,88 - 6,19		3,0	4,20	3,57	--
$HOH_2C-C\equiv C-CH(CH_3)-CH=CH_2$ 35b	4,92 - 6,15		3,18	4,08	3,38	1,27
$HOH_2C-C\equiv C-CH_2-CH=CH-CH_3$ 36	5,10 - 6,07		2,89	4,20	3,55	1,65
$HOH_2C-C\equiv C-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ 35c	4,63 - 5,05		2,87	4,15	3,37	1,77
$HOHC(CH_3)-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$ 35d	4,93 - 5,93		2,95	4,48	3,58	1,42
$HOH_2C-C\equiv C-CH(^{1}CH_3)-CH=CH-^{2}CH_3$ 35e	5,08 - 5,93		3,07	4,15	2,82	1.1,22 2.1,67

Die zweite Synthesestufe besteht nun in der selektiven cis-Hydrierung der C≡C-Dreifachbindung der Hexeninole 35a - 35e zu den entsprechenden Hexadienolen 29a - 29e. Eine selektive katalytische cis-Hydrierung ist schon für die Derivate 35a und 35c in der Literatur beschrieben[14,15a]. Als Katalysator wurde Lindlar-Katalysator (Palladium auf Calciumcarbonat) verwendet. Versuche, die Hydrierung mit käuflichem Lindlar-Katalydator (Fa. Fluka) durchzuführen, zeigten wenig befriedigende Ergebnisse. Der Katalysator war so inaktiv, daß eine meßbare Wasserstoff-Aufnahme während der Hydrierung nicht beobachtet werden konnte. Es wurde bei jedem Versuch nur das Startmaterial zurückgewonnen. Gute Ergebnisse bei der Hydrierung von 29a - 29e erhält man dagegen mit einer 10 proz. Auftragung von Palladium auf Calciumcarbonat, die nach einer modifizierten, im experimentellen Teil angegebenen Vorschrift von Lindlar[15b], durchgeführt wurde.

Die Hydrierung erfolgte in allen hier untersuchten Fällen mit hoher Stereoselektivität. Ein trans-konfiguriertes Dien konnte in keinem Fall nachgewiesen werden. Gegen Ende der Hydrierung verlangsamte sich die Wasserstoffaufnahme so stark, daß die Reaktion jeweils nach einem Umsatz von ca. 80% abgebrochen wurde. Die Ausbeuten der Hydrierung liegen zwischen 56% und 81%.

Die strukturelle und stereochemische Zuordnung erfolgte mit Hilfe der Spektren. Besonders charakteristisch sind die 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren, aus denen jeweils die cis-Konfigura-

tion der neu entstandenen Doppelbindung eindeutig hervorgeht (^3J_c = 9,6 - 10,7 Hz)[16]. In Tabelle 3 sind die NMR-Daten der Hexadienole 29a bis 29e zusammengestellt.

Tabelle 3: ^{1}H-NMR-Daten von 29a - 29e (250 MHz, C_6D_6, TMS)

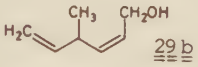
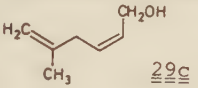
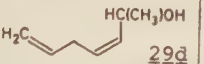
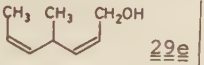
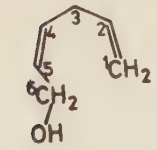
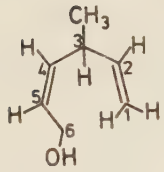
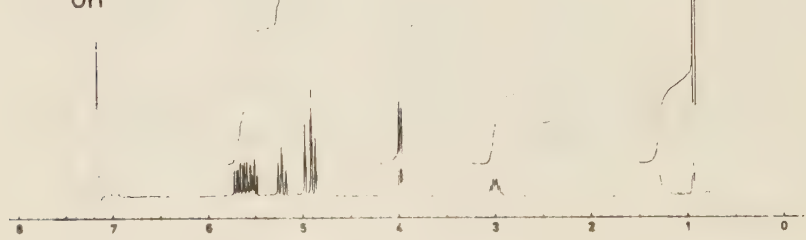
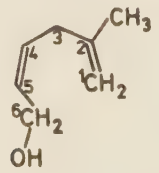
Produkte	Chem. Verschiebung δ (ppm)						$^3J_{4,5}$ (Hz)
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	
29a	5,35 5,58	4,93	2,57	4,93	5,58	3,90	10,3
 29b	5,22 5,58	4,91	3,02	4,91	5,58	3,99	10,2
 29c	5,40 5,56	--	2,57	4,73	4,73	3,91	10,7
 29d	5,27 5,65	4,95	2,61	4,95	5,40	4,37	10,0
 29e	5,38	5,18	2,76	5,18	5,18	3,77	9,6

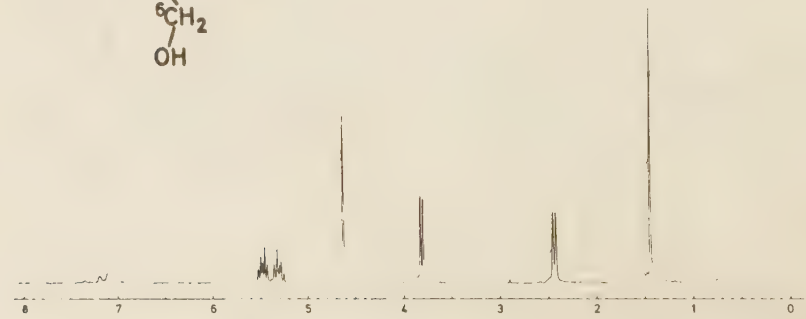
Abb. 1: 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von 29a - 29e (δ , ppm)

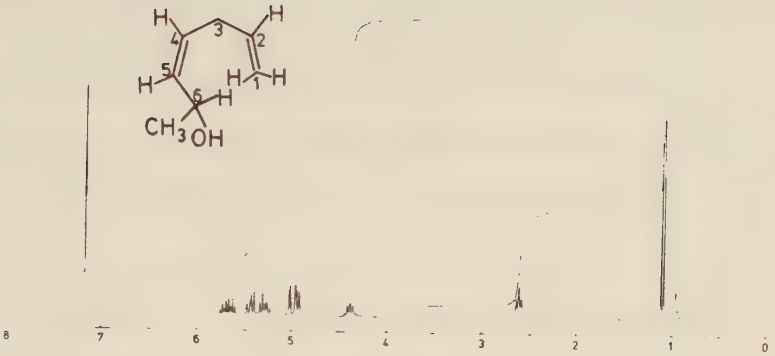


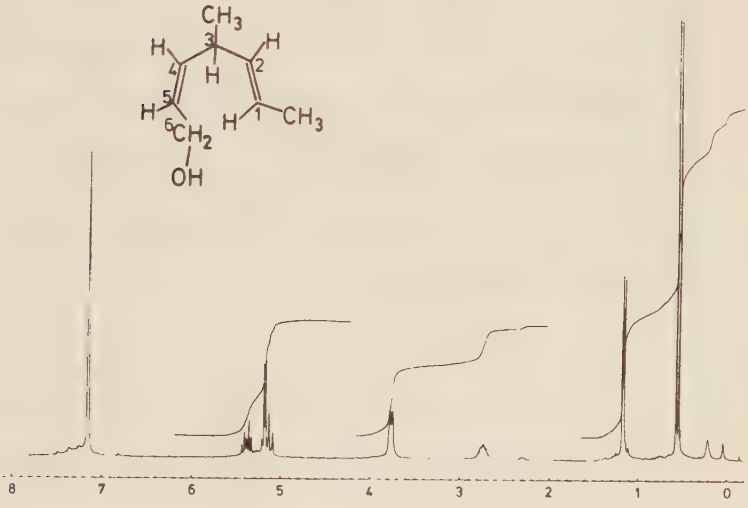









H
H
H
H
H
H
H
CH3
OH
1
2
3
4
5
6
8
7
6
5
4
3
2
1
0


CH3
H
H
H
H
H
CH2
OH
CH3
1
2
3
4
5
6
8
7
6
5
4
3
2
1
0

2.1.3. Thermolyse der Hexadienole 29a - 29e

2.1.3.1. Optimierung der Thermolysebedingungen

Bei der Thermolyse einer Pentanlösung von 29a bei 180°C und 18 Stunden erhielt man 80% des Startmaterials neben polymeren Produkten zurück. Eine Erhöhung der Temperatur auf 250°C führte nach der gleichen Thermolysezeit zu einem Gemisch aus sieben Produkten, deren Integrationsverhältnis im Gaschromatogramm nahezu gleich war, in einer Ausbeute von 60%. Der restliche Teil des Eduktes war augenscheinlich an der Glaswand der Ampulle polymerisiert. Die Überlegung, daß 29a als Allylalkohol bei höheren Temperaturen äußerst säureempfindlich auch gegenüber katalytischen Mengen auf der Glasoberfläche ist, führte zu dem Ergebnis, daß dem Thermolysegemisch 1-Molproz. Triethylamin zuzugeben ist und außerdem die Ampullen vorher mit Triethylamin zu spülen sind.

Bei der Thermolyse unter diesen veränderten Bedingungen bei 250°C entstand ein Hauptprodukt zu 30% neben fünf weiteren Substanzen, die nicht näher identifiziert wurden. Die Polymerisation machte nach der Berechnung der Produktausbeute noch ca. 35% aus.

Nach diesen wenig befriedigenden Ergebnissen der Thermolyse, versuchten wir 29a im Strömungssystem zu thermolysieren. Dazu wurde die Substanz in Pentan durch ein 50 cm langes Pyrex-Rohr, das zur Vergrößerung der Oberfläche mit Rashig-Ringen

gefüllt war, bei einer Temperatur von 550°C hindurchdestilliert und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß wieder aufgefangen. Das auf 200°C vorgeheizte System wurde mit Dicyclopentadien zur Konditionierung der Glasoberfläche gespült, über Nacht auf 500°C aufgeheizt und anschließend im Ölpumpenvakuum die Kohlenwasserstoffreste abgesaugt. Aber als Ergebnis der Thermolyse von 29a erhielt man neben einem Hauptprodukt (ca. 30%) wiederum sieben Nebenprodukte in einer Gesamtausbeute von 70%. Eine wiederholte Spülung des Systems mit Silyl-8 ergab keine Verbesserung der Thermolyseergebnisse, die Anzahl der Nebenprodukte sowie die Produktausbeute konnten nicht verbessert werden.

Schließlich wurde das System mit Ethylenoxid konditioniert. Bei mehrmaliger Anwendung dieser Methode konnte eine Ausbutesteigerung des Hauptproduktes auf 60% erreicht werden. Die Anzahl der Nebenprodukte reduzierte sich auf drei mit 20% Anteil an der Ausbeute. Um diese Ergebnisse weiter zu verbessern, erfolgte eine nochmalige Spülung des Systems mit Ethylenoxid. Überraschenderweise nahm aber die Ausbeute des Hauptproduktes wieder ab (40%) und die Zahl der Nebenprodukte stieg wieder auf sieben an (40%). Es war nicht möglich, auf diese Weise reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, so daß uns auch diese Methode wenig geeignet erschien, die Thermolyse von 29a durchzuführen.

Es blieb noch die Möglichkeit, die Thermolyse im statischen Gasphasensystem durchzuführen. Uns stand dazu ein thermostatisierter 20 l-Pyrex-Kolben zur Verfügung, bei dem eine direkte

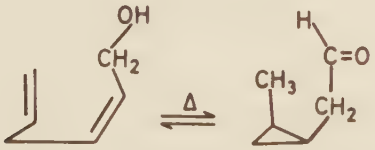
Entnahme während der Thermolyse und anschließender GC-Analyse aliquoter Proben nach verschiedenen Zeiten gegeben war. Nach den Erfahrungen der vorangegangenen Versuche, versuchten wir den Kolben vorab mit Triethylamin zu konditionieren. Bei der anschließenden Thermolyse eines Gemisches aus 29a in Pentan mit 1-Molproz. Triethylamin wurde ein Hauptprodukt gebildet, während das Startmaterial langsam abnahm. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei einer Produktausbeute von nahezu 45% das Hauptprodukt nur bis zu einem Anteil von ca. 60% im Isomerengemisch vorlag. Die verbleibenden 40% teilten sich sechs verschiedene, nicht identifizierte Nebenprodukte. Sowohl die Veränderung des Triethylamin - Edukt (29a)-Verhältnisses, eine Erhöhung oder Erniedrigung des Triethylanteils, als auch die Versuche, den Kolben mit Silyl-8 zu konditionieren, gaben keine Verbesserungen. Die Ausbeute des Hauptproduktes konnte nicht über 60% gesteigert werden.

Als nächstes führten wir die Thermolyse in Glasampullen durch, die mit Hilfe von Triethylamin in der im experimentellen Teil (Kap. 4.5.) beschriebenen Weise vorher konditioniert worden waren. Für die präparativen Ansätze verwendeten wir 200 ml-Ampullen, die mit 400 mg 29a und 40 mg Triethylamin gefüllt und unter Vakuum ($p = 0{,}01$ Torr) abgeschmolzen wurden. Nach 22stündigem Erhitzen in einem Heißluftthermostaten bei 250°C wurde die Reaktionsmischung gaschromatographisch analysiert.

Die Thermolyse von 29a unter diesen Bedingungen erbrachte nun das gewünschte Ergebnis. Neben dem Startmaterial (30%) wurde

gaschromatographisch ein Hauptprodukt (65%) und ein Nebenprodukt (5%) identifiziert. Die Analyse gegen einen internen Standard zeigte, daß die Ausbeute des Hauptproduktes (85%) (bezogen auf umgesetztes Startmaterial 29a) betrug. Bei längeren Thermolysezeiten nahm wohl erwartungsgemäß der Anteil des Startmaterials 29a ab, jedoch erhöhte sich auch der Anteil der Nebenprodukte auf 10% und die Produktausbeute sank von 90% auf 65% durch eine vermehrte Bildung von Polymerisationsprodukten, so daß die angegebenen Thermolysebedingungen die optimale Ausbeute von 31a ergaben.

Von dem Thermolysegemisch wurde eine kleine Menge des Hauptproduktes gaschromatographisch abgetrennt. Die Aufnahme eines 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrums zeigte eindeutig die Anwesenheit einer Aldehydfunktion (δ = 9,6 ppm) und keine olefinischen Wasserstoffabsorptionen, nur Signale zwischen δ = 0,6 und 1,2 ppm, die für gesättigte Kohlenwasserstoffe, besonders auch für Cyclopropanwasserstoffe charakteristisch sind. Eine eingehende Identifizierung des neu gebildeten Methylcyclopropylacetaldehyds 31a findet sich weiter unten im Text (Kap. 2.1.3.3.).

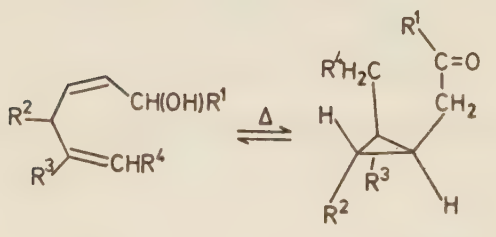


29a 31a

2.1.3.2. Durchführung der Thermolyse

Zur Ausführung der Thermolyse in präparativem Maßstab wurden 8 g 29a in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise bei 250°C 22 Stunden thermolysiert. Das resultierende Reaktionsgemisch bestand aus 40% Startmaterial 29a und 55% Aldehyd 31a. Eine Anreicherung von 31a auf 81% war durch Destillation möglich. Die Ausbeute an isoliertem 31a bezogen auf umgesetzten Alkohol 29a betrug 85%.

Auf diesem Weg wurden auch die Thermolysen der übrigen Hexadienole 29b - 29e durchgeführt. In allen Fällen erhielt man jeweils nur ein Hauptprodukt. Die Bildung der Nebenprodukte lag in jedem Fall unter 3%. Das Hauptprodukt konnte jeweils als das erwartete Cyclopropan-Derivat identifiziert werden.



29 31

	R^1	R^2	R^3	R^4
a	H	H	H	H
b	H	CH_3	H	H
c	H	H	CH_3	H
d	CH_3	H	H	H
e	H	CH_3	H	CH_3

Um die relativen Geschwindigkeiten der Umlagerungen 29a-e 31a-e kennenzulernen, thermolysierten wir die Alkohole 29a-e jeweils unter gleichen Bedingungen (in konditionierten 25 ml Ampullen, im Heißluftthermostaten bei 263,3 $\pm$ 0,1°C). Jede Ampulle wurde mit 30 µl einer Lösung aus 100 µl 29, 30 µl Tri-

ethylamin, 30 µl Diethylbenzol in 2 ml Pentan gefüllt und nach Entgasung der Probe unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen. Nach jeweils sechs verschiedenen Zeitintervallen wurde eine Ampulle aus dem Ofen genommen, abgeschreckt und gaschromatographisch auf einer Glaskapillarsäule (35m Marlophen 814) analysiert. Die Ermittlung der Produktausbeute geschah durch Integration der gemessenen Peakflächen gegen p-Diethylbenzol als internem Standard. Die in Tabelle 4 angegebenen Werte der Ausbeuten beziehen sich jeweils auf umgesetztes Startmaterial nach zwei Halbwertszeiten.

Unter den Thermolysebedingungen war es in keinem Fall möglich, eine Gleichgewichtskonzentration von 29 nachzuweisen. Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 29 während der Thermolyse in der Gasphase mit Pentan als Stoßgas ergeben sich die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die unmittelbar mit dem einfachen kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" berechnet wurden. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Außerdem wurden aus $k_{29,31}$ jeweils die Gibbs-Aktivierungsenergien bei T = 263,3°C errechnet.

Tabelle 4. Thermolyseergebnisse der Umlagerungen 29a-e → 31a-e bei 263.3 °C in der Gasphase

Reaktion	10^5 k(s^{-1})	k_{rel}	τ/2(min)	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	Ausbeute[a] [%] 31
29a → 31a	2,03 ±0,02	1,0	569	43,54 ±0,1	82
29b → 31b	28,83 ±0,04	14,2	40	40,72 ±0,1	90
29c → 31c	2,36 ±0,03	1,2	490	43,38 ±0,2	75
29d → 31d	5,66 ±0,03	2,8	203	42,45 ±0,1	85
29e → 31e	4,02 ±0,04	2,0	286	42,81 ±0,1	85

a) Ausbeute von 31 nach zwei Halbwertszeiten (s. Text)

2.1.3.3. Strukturzuordnung

2.1.3.3.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Die strukturelle und stereochemische Zuordnung der isolierten Produkte 31a - 31e erfolgte mit Hilfe der Spektren. Besonders charakteristisch sind die 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren, aus denen jeweils nach Durchführung von Doppelresonanzexperimenten die Stellung der Substituenten am Cyclopropanring eindeutig hervorgeht. In Tabelle 5 sind die NMR-Daten der Aldehyde 31a-e sowie von 46 und 48 zusammengestellt. Abb. 2 zeigt die 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von 31a-e.

Es stellte sich als vorteilhaft heraus, die Interpretation der Spektren in der angegebenen Reihenfolge vorzunehmen, denn in 31c sind nur an zwei C-Atome des Cyclopropanringes drei Wasser-

Tabelle 5: ^{1}H-NMR-Daten von 31a-e, 46, 48 (250 MHz, C_6D_6)

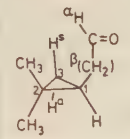
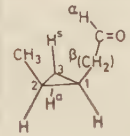
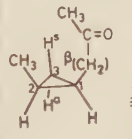
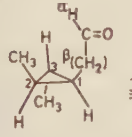
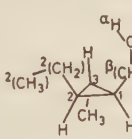
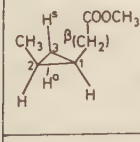
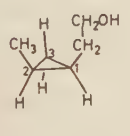
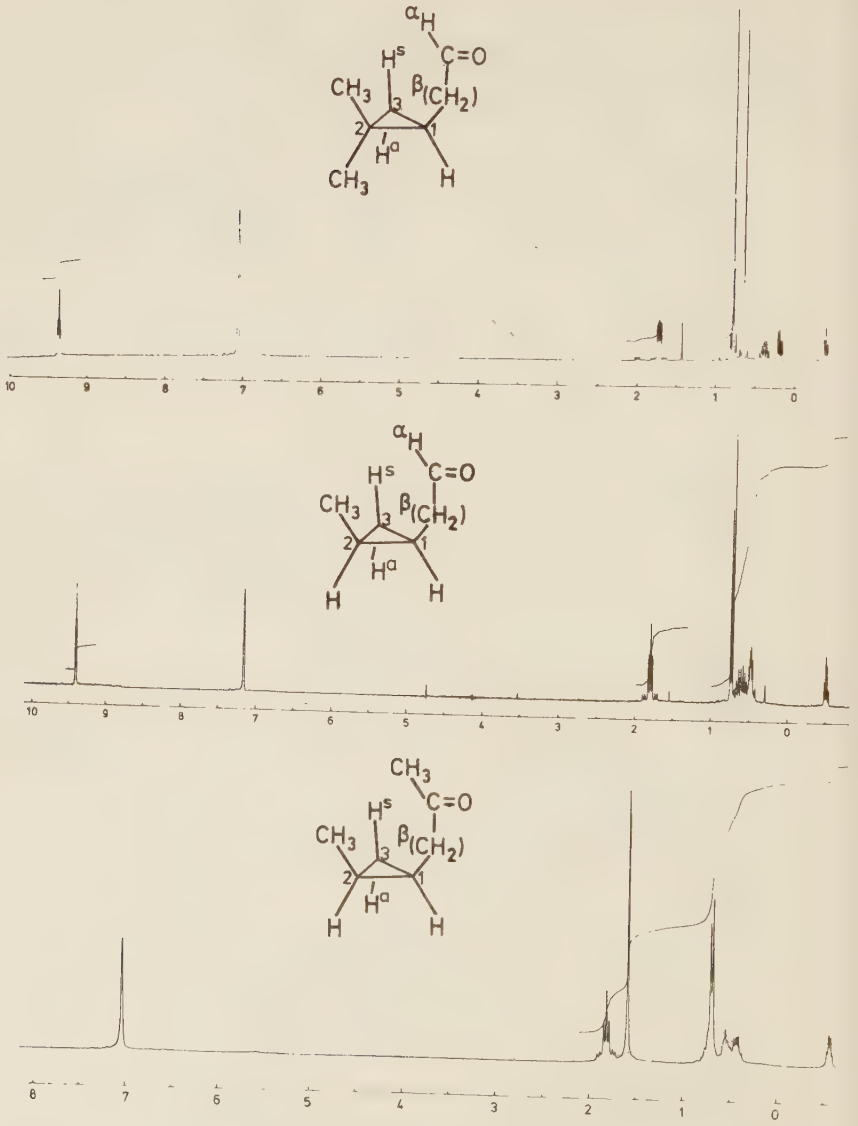
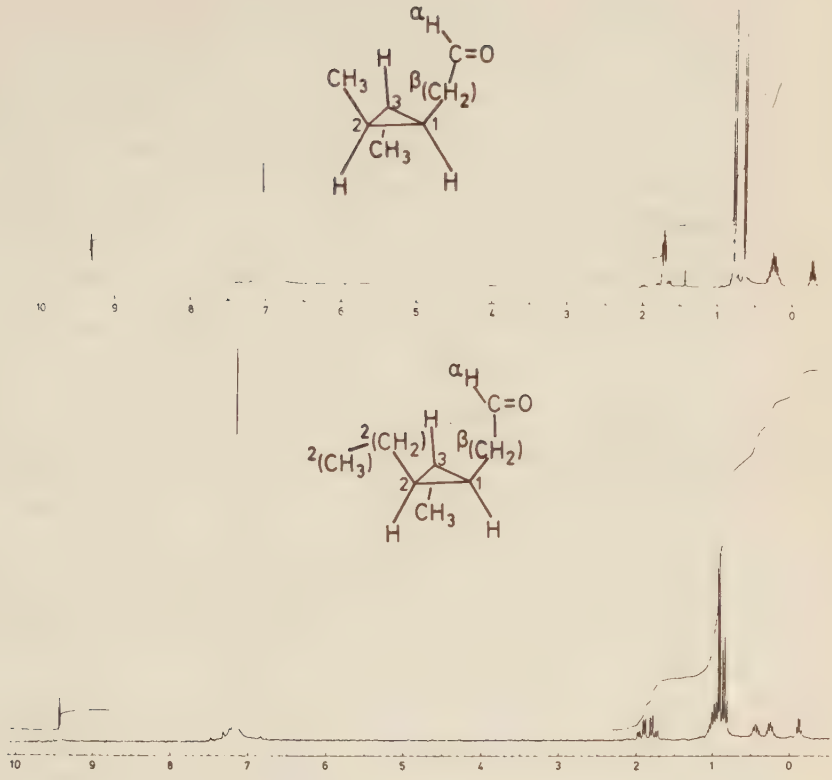
Verbindung	Chem. Versch. δ (ppm)							
	1-H	2-H	3-H^s	3-H^a	1-CH_2	CHO	2-CH_3	
 31c							$(CH_3)^s$	$(CH_3)^a$
	0,56 (m)	--	-0,20 (t)	0,37 (dd)	1,87 (m)	9,46 (t)	0,83 (s)	0,95 (s)
 31a	0,67 (m)	0,67 (m)	-0,44 (m)	0,56 (m)	1,85 (m)	9,38 (t)	0,80 (d)	
 31d	0,76 (m)	0,76 (m)	-0,35 (m)	0,65 (m)	2,0 (t)	--	0,89 (d)	$COCH_3$ 1,77 (s)
 31b	0,24 (m)	0,24 (m)	-0,28 (m)	--	1,71 (m)	9,30 (t)	0,63 (d)	3-CH_3 0,78 (d)
 31e	0,52 (m)	0,33 (m)	-0,05 (m)	--	1,90 (m)	9,40 (t)	3-CH_3 0,99 (d)	2-CH_2 1,06 (m) 2-CH_3 0,91 (t)
 48	1,08 (m)	0,74 (m)	-0,28 (m)	0,64 (m)	2,16 (m)	--	0,93 (d)	$-OCH_3$ 3,43 (s)
 46	0,43 (m)	0,43 (m)	-0,30 (q)	0,59 (m)	3,92 (AB)	--	0,83 (d)	-OH 0,43

Abb. 2: ^{1}H-NMR-Spektren von 31a-e (250 MHz, C_6D_6) δ, ppm





stoffatome gebunden. Diese drei Ringprotonen zeigen im NMR-Spektrum drei getrennte Signale, bei δ = -0,20 ppm ein Triplett, bei δ = 0,37 ppm ein Dublett von Dubletts und bei δ = 0,56 ppm ein Multiplett.

Die Bestrahlung des Signals bei δ = 0,56 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld ergibt bei δ = -0,20 ppm ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von ^2J = 4,5 Hz, die einer Kopplung von zwei geminal zueinander stehenden Wasserstoffe im Cyclopropanring

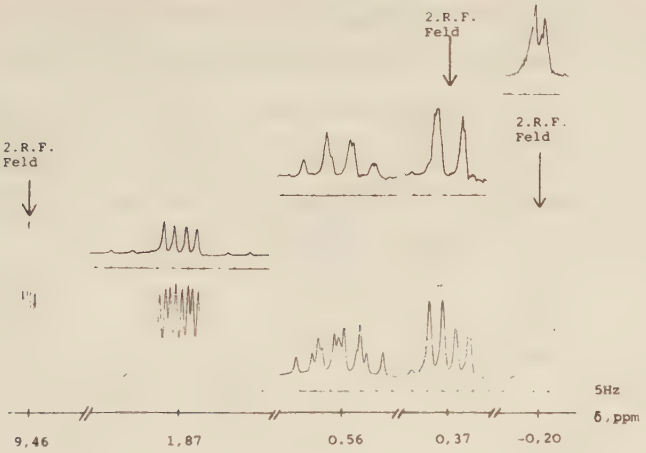
entspricht[16]. Außerdem erhält man bei δ = 1,87 ppm ein AB-Spektrum für die zur Aldehydfunktion α -ständigen Wasserstoffe, das zusätzlich noch durch die Kopplung mit dem Aldehydwasserstoff (^3J = 2,0 Hz) aufgespalten ist. Die geminale Kopplungskonstante der diastereotopen Wasserstoffe ist erwartungsgemäß groß (^2J = 17,3 Hz). Das Signal bei δ = 0,56 ppm gehört demnach zu dem Proton an C-1.

Bei der Bestrahlung des Signals bei δ = -0,20 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld bildet sich bei δ = 0,37 ppm ein Dublett aus mit einer Kopplungskonstanten von ^3J_c = 8,2 Hz, die einer Kopplung von vicinalen, cis-zueinander stehenden Wasserstoffen im Cyclopropanring entspricht[16]. Ferner entsteht bei δ = 0,56 ppm für 1-H ein "Quartett", in dem sich diese "cis-Kopplung" von ^3J_c = 8,2 Hz wiederfindet. Offensichtlich sind die ^3J_c- und ^3J-Kopplung zwischen 1-H und den α -ständigen Wasserstoffen der Seitenkette faktisch gleich.

Aus diesen Daten geht eindeutig hervor, daß dem Wasserstoff 3-H^s - auch durch den Anisotropieeffekt der Carbonylfunktion bedingt - das Signal bei höchstem Feld zugeordnet werden muß. Auch das Aufspaltungsmuster des nicht entkoppelten NMR-Spektrums entspricht diesen Aussagen. In Abb. 3 sind die Doppelresonanzexperimente von 3**1**c zusammengestellt.

Auch für den Aldehyd 3**1**a war es auf diese Weise möglich, die Stellung der Substituenten im Cyclopropanring eindeutig festzulegen. Die vier Cyclopropanring-Wasserstoffe bilden im NMR-Spektrum drei Signale: bei δ = -0,40 und 0,56 ppm zwei Multi-

Abb. 3: Doppelresonanzversuche von 31c

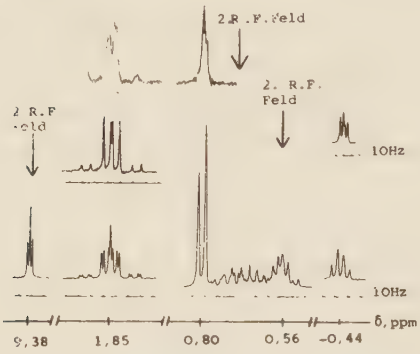


pletts für jeweils ein Proton und zwei Wasserstoffe zeigen ein Multiplett zentriert bei δ = 0,67 ppm. Bei Bestrahlung des Signals bei δ = -0,44 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld erscheint bei δ = 0,56 ppm ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $^{3}J_{c}$ = 8,5 Hz, die wiederum dem Betrag einer Kopplung zweier vicinaler, cis-zueinander stehender Cyclopropanwasserstoffe entspricht. Bei der Entkopplung des Signals bei δ = 0,56 ppm erhält man für 3-H^{s} ein Triplett bei δ = -0,44 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^{3}J_{t}$ = 4,4 Hz, die auf eine "trans-Kopplung" im Cyclopropan hinweist. Bei Einstrahlung auf das Signal bei δ = 0,67 ppm erscheint bei δ = -0,44 ppm ein Dublett mit der Kopplungskonstante $^{3}J_{t}$ = 4,4 Hz.

Aus diesen angeführten Daten ist es möglich, eindeutig festzu-

... Signal bei δ = -0,44 ppm zu 3-H^S, bei δ = 0,56ppm zu 3-H^a und bei δ = 067 ppm zu 1-H, 2-H gehört. Da bei Bestrahlung von 3-H^S nur noch Kopplungen der vicinalen, cis-zueinanderstehenden Cyclopropanwasserstoffen auftreten, läßt sich eindeutig sagen, daß die Methylgruppe und die Acetaldehydfunktion auf derselben Seite der Cyclopropanringebenen sich befinden.

Abb. 4: Doppelresonanzexperimente von 31a



Die aus den beiden NMR-Spektren von 31a und 31c gewonnenen Erkenntnisse machten die Identifizierung der drei anderen Aldehyde sehr einfach. 31d zeigte bei den Doppelresonanzversuchen ein zu 31a identisches Verhalten, so daß die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffatomen in gleicher Weise getroffen wurde.

31b und 31e zeigten bei den Entkopplungsexperimenten sehr einfache Aufspaltungsmuster, da nur jeweils ein Wasserstoff an die Cyclopropanring-Kohlenstoffatome gebunden ist. Durch den Vergleich mit den übrigen Spektren wurde die Zuordnung in der

in Tabelle 5 (S. 23) angegebenen Weise getroffen.

Die aus den Doppelresonanzexperimenten hervorgegangenen Kopplungskonstanten der Wasserstoffe untereinander sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Kopplungskonstanten von 31a-e, 48 (J [Hz])

Verb.	$^2J_{1CH_2}$	$^2J_{3H^sH^a}$	$^3J_{c,1H3H^a}$	$^3J_{t,1H3H^s}$	$^3J_{1H,1CH_2}$	$^2J_{H,CH_3}$	$^3J_{\underline{CH_2}-CHO}$
31c	17,3	4,5	8,2	4,5	7,3	--	2,1
31a	17,1	4,4	8,7	4,4	6,3	5,6	1,8
31d	19,2	4,6	8,5	4,6	8,1	5,8	--
31b	17,2	--	8,0	4,4	6,8	6,0	1,9
31e	16,5	--	8,3	4,8	7,0	6,3	1,8
48	17,6	4,8	8,1	4,4	7,1	6,5	--

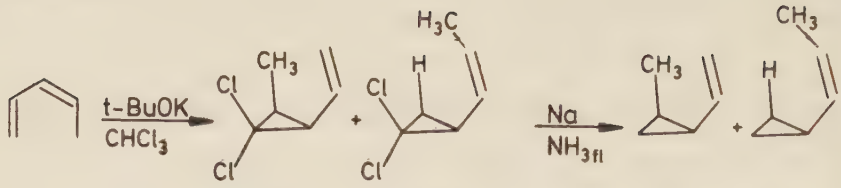
2.1.3.3.2. Strukturzuordnung auf chemischen Weg

Die durch die ^{1}H-NMR-Spektren bewiesene strukturelle und stereochemische Cyclopropankonfiguration der Aldehyde 31 konnte außerdem auf unabhängigem Weg durch Überführung von 31a in das bekannte, cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (cis-3)[2a] nachgewiesen werden.

Zu diesem Zweck wurde die Synthese der Stammverbindung cis-3 auf einem von Roth und König[2a,3] alternativen Reaktionsweg

nochmals durchgeführt.

Schema 5:



40a 40b 41 42

Diese in Schema 5 aufgezeigte Darstellungsweise ersparte uns zum einen die Benutzung von Diazomethan in der Synthese und zum anderen erhofften wir uns bei der Reaktion von cis-1,3-Pentadien mit Dichlorcarben eine gesteigerte Regioselektivität der Reaktion, da bekanntlich[17] der Angriff an die höher substituierte Doppelbindung des Diens bevorzugt ist. Wir erhielten bei dieser Reaktion in einer Ausbeute von 50% das Isomerengemisch 40a,40b, dessen Verhältnis NMR-spektroskopisch zu 60 : 40 bestimmt wurde. Durch weitere Umsetzung dieses Gemisches mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhielt man die beiden Produkte 41 und 42, deren Verhältnis gaschromatographisch zu (59%) 41 und (41%) 42 ermittelt wurde, in einer Gesamtausbeute von 48%.

Im Gegensatz zu dem von Roth und König eingeschlagenen einstufigen Reaktionsweg, bei dem neben dem gewünschten Produkt 41 (19%) noch (45%) Ausgangsmaterial und (36%) nicht identifizierter Nebenprodukte im Reaktionsgemisch vorhanden sind, bietet unsere zweistufige Darstellungsweise erhebliche Vorteile in Bezug auf die Steigerung der Ausbeute an 41 und die Regio-

selektivität der Reaktion.

Das Isomerengemisch 41, 42 wurde gaschromatographisch getrennt. Die Identifizierung der beiden Einzelkomponenten wurde spektroskopisch anhand ihrer NMR-Daten, die in Tabelle 7 aufgeführt sind, vorgenommen.

Tabelle 7: ^{1}H-NMR-Daten von 41, 42 (Standard: C_6D_6), s.a. Abb.

	MHz	LM	Chem. Versch. δ (ppm)								$^3J_{CH_3,1H}$
			3-H^s	3-H^a	1-H	2-H	CH_3	^{5}H	^{6}H	^{7}H	
41	60	CCl_4	-0,17	0,73 - 1,80			1,03	4,77 - 5,83			5,5
42	60	CCl_4	0,10 - 0,90				1,71	4,46 - 5,61			
41	250	C_6D_6	0,06	0,75	1,33	0,75	0,95	5,50	5,08	5,08	5,7
3[a)]	60	$CDCl_3$	0,1	0,5 - 1,7				4,7 - 5,8			

a) Aus Ref. 2a

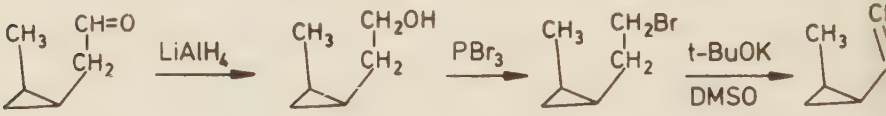
Das unterschiedliche Aufspaltungsmuster der Signale für die Methylgruppen gibt einen eindeutigen Hinweis auf die Struktur von 41 und 42. Im Fall von 41 erscheint bei δ = 0,95 ppm ein Dublett für die Methylgruppe (J = 5,7 Hz), während sie in 42 als Dublett von Dubletts bei δ = 1,71 ppm bei deutlich tieferem Feld abgebildet wird. Die Kopplungskonstanten J = 7,1 Hz für die Kopplung mit dem zur Methylgruppe geminalen Wasserstoff ^{7}H sowie mit dem Allylproton ^{5}H (J = 1,9 Hz) entsprechen den Erwartungen[16)].

Außerdem wurde von 41 noch ein 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen, dessen Daten mit in Tabelle 7 aufgeführt sind.

Aus dem Vergleich der 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektren des von Roth und König dargestellten cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (cis-3) mit den Daten des von uns synthetisierten 41 ergab eine völlige Übereinstimmung der Signale im NMR-Spektrum. cis-3 und 41 sind identische Verbindungen.

Der in Schema 6 ausgewiesene Reaktionsweg zeigt die Darstellung von 41 aus dem Aldehyd 31a.

Schema 6:



31a 43 44 41

Dazu wurde der Aldehyd 31a mittels Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in 2-(cis-2-Methylcyclopropyl)ethanol 43 überführt (Ausbeute 82%). Der Alkohol zeigt im IR-Spektrum bei υ = 3300 cm^{-1} die charakteristische Hydroxylabsorption. Im 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum decken sich die Signallagen der einzelnen Wasserstoffe mit denen des Aldehyds 31a.

Durch die weitere Umsetzung von 43 mit Phosphortribromid erhält man 44, das ohne weitere Reinigung mit Kalium-t-butylat in Dimethylsulfoxid zum cis-1-Methyl-2-vinylcylopropan 41 eliminiert wurde (Ausbeute: 86% bezogen auf 43).

Der Vergleich des 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrums von 41 mit dem einer authentischen Probe (s. Schema 5, S. 30) zeigte die völlige Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der einzelnen

Wasserstoffe, so daß die vermutete Struktur für 41 als richtig angenommen werden kann. Das von König[3] publizierte ^{1}H-NMR Spektrum von cis-3 ist ebenfalls identisch mit dem von uns aufgenommenen Spektrum. Das ebenfalls veröffentlichte NMR-Spektrum von trans-3 zeigt dagegen sehr abweichende chemische Verschiebungen, so daß ein Irrtum bei der Strukturzuordnung von cis-3 ≡ 41 ausgeschlossen ist.

Bei dem in Schema 6 aufgezeigten Reaktionsweg wird in den einzelnen Reaktionsschritten keine Substituierung an einem Cyclopropan-Kohlenstoff vorgenommen. Aus diesem Grund erfuhr die ursprüngliche Konfiguration von 31a keine Veränderung im Verlauf der Reaktionen. Da das Endprodukt 41 eindeutig die cis Konfiguration besitzt, muß diese auch schon in 31a vorhanden gewesen sein.

Neben der spektroskopisch festgelegten cis-Konfiguration der Aldehyde 31 konnte somit auch auf chemischen Weg diese Aussage bestätigt werden.

2.1.3.4. Stabilität der Aldehyde 31a-e

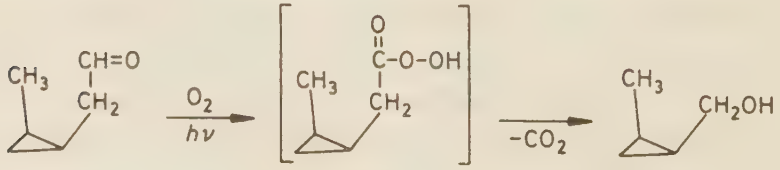
Neben der Neigung zur Polymerisation bemerkten wir bei den Aldehyden 31 die Ausbildung eines zweiten Produkts durch bloßes Stehenlassen an der Luft. Dieses Produkt war nur im 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum zu beobachten. Je länger der Aldehyd der Luft ausgesetzt war, desto größer wurde die Konzentration dieses Stoffes. Neben den zu 31a gehörigen Signalgruppen entstanden, ca. 0,2 ppm zu tieferem Feld verschoben, neue Signale mit dem-

gleichen Aufspaltungsmuster.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Lefort[18] kann es sich bei diesem neuen Produkt um das Hydroperoxid 45 der entsprechenden Aldehyde 31 handeln. Zur Klärung dieser Vermutung wurde eine solche "verunreinigte" Probe von 31a gaschromatographisch analysiert. Im Gc taucht neben dem Aldehydpeak von 31a tatsächlich ein zweiter Peak auf, der in etwa der NMR-Konzentration von 45 entspricht (45%). Überraschenderweise erhielten wir nach der präparativen GC-Trennung (cis-2-Methylcyclopropyl)methanol 46, das eindeutig aufgrund des ^{1}H-NMR- und Massenspektrums identifiziert werden konnte. Die chemischen Verschiebungen aus dem 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum sind mit in Tabelle 5 (S. 23) aufgeführt.

Unter den GC-Bedingungen (T = 100°C) muß eine Reaktion des Hydroperoxids 45 eingetreten sein. Wir deuten diese als Disproportionierung von 45, bei der unter CO_2-Abspaltung der Alkohol 46 entsteht. Die Bildung der entsprechenden (2-Methylcyclopropyl)ameisensäure wird unter diesen Bedingungen zurückgedrängt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Wolff[19a] und v. Wartburg[19b] überein.

Schema 7:

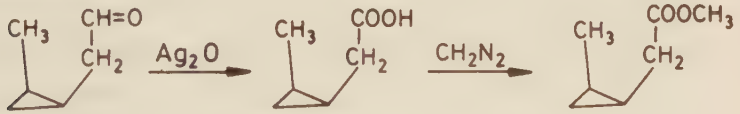


31a 45 46

Aufgrund der Instabilität der Aldehyde 31 gegenüber Luft war es notwendig, ein stabiles Derivat herzustellen. Wir wählten dazu die Umwandlung der Aldehydfunktion in eine Esterfunktion, die unter Erhalt der Konfiguration im Cyclopropanring erfolgen sollte.

Gemäß Schema 8 wurde der Aldehyd 31a mit Silber(I)oxid in 96 proz. Ausbeute zur luftstabilen (cis-2-Methylcyclopropyl)-essigsäure 47 oxidiert, die als ihr Methylester 48 charakterisiert wurde.

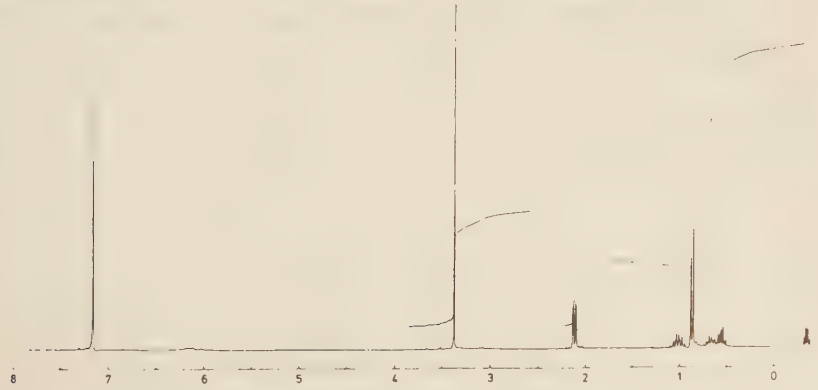
Schema 8:



31a 47 48

Die Identifizierung von 48 geschah aufgrund der Spektren. Besonders charakteristisch war hier wiederum das 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum, dessen Daten mit in Tabelle 5 (S.23) aufgeführt sind.

Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum von 48 (250 MHz, C_6D_6), δ[ppm]



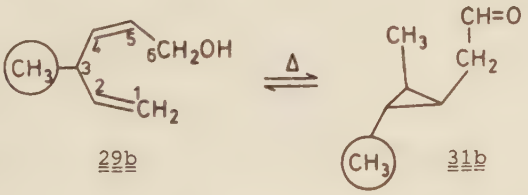
Auch hier konnten die bei den Aldehyden getroffenen Aussagen über die struktuelle und stereochemische Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen durch Doppelresonanzexperimente untermauert werden. Bei Bestrahlung des Signals für 3-H^s mit einem zweiten R.F.-Feld vereinfacht sich das Signal für 3-H^a, wie in 31a schon beobachtet, zum Triplett mit einer Kopplungskonstanten von ^3J_c = 8,1 Hz, wie es für die vicinalen, cis-zueinander stehenden Wasserstoffe im Cyclopropanring erwartet wird. Entkoppelt man dagegen das Signal für 3-H^a, so ergibt sich für 3-H^s ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ^3J_t = 4,4 Hz, verursacht durch die vicinalen, trans-zueinander stehenden Wasserstoffe. Bedingt durch den Anisotropieeffekt der Esterfunktion ist das Signal für 1-H wiederum zu tiefem Feld verschoben. Die bei den Doppelresonanzexperimenten ermittelten Kopplungskonsten sind mit in Tabelle 6 (S. 29) aufgeführt.

Aus den beobachteten Kopplungskonstanten läßt sich auch hier wieder die cis-Konfiguration des Aldehyds 31a ableiten. Da die einzelnen Reaktionsschritte bei der Darstellung des Esters 48 unter Konfigurationserhaltung ausgeführt wurden, muß somit das Startmaterial 31a dieselbe Konfiguration besitzen wie der Ester 48.

2.1.4. Diskussion der Ergebnisse

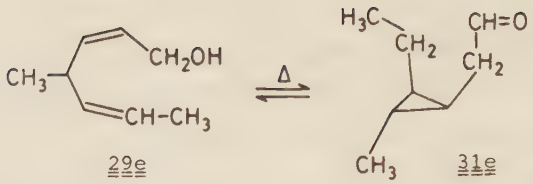
Die hier beobachteten Wasserstoffverschiebungen 29a,d → 31a,d stellen aufgrund ihres stereochemisch einheitlichen Verlaufs eine Methode zur selektiven Synthese von cis-1,2-disubstituierten Cyclopropanderivaten dar. Die hierfür benötigten Ausgangsverbindungen, die cis-1,4-Hexadienole 29a,d, sind in der Regel mit guten Ausbeuten einfach zugänglich.

Bei der Thermolyse von 29b beobachtet man die Bildung des [2t-Methyl-3c-methyl-(1r-H)cyclopropyl]acetaldehyds 31b. Unter der naheliegenden Voraussetzung, daß auch 31b einer Homodienylwasserstoffverschiebung entstammt, muß die trans-ständige Methylgruppe des Produktes 31b der Methylgruppe an C-3 des Eduktes 29b entsprechen.



29b 31b

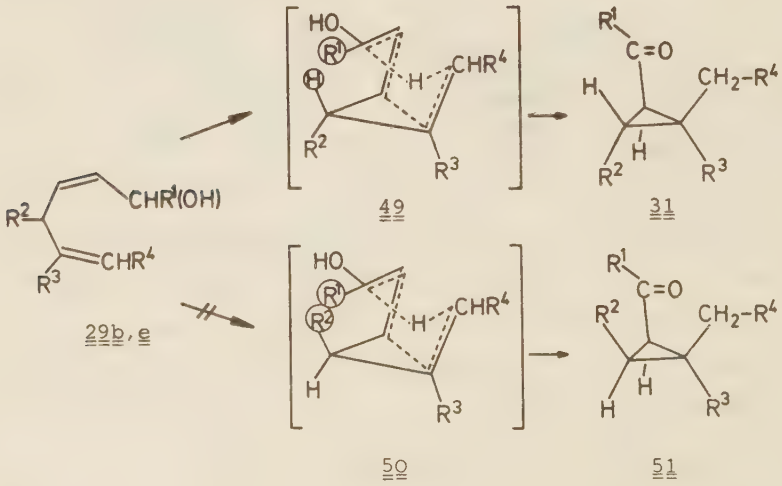
Die Umlagerung sollte somit den stereospezifischen Aufbau von tri- oder höher-substituierten Cyclopropanderivaten erlauben. Wir haben diese Vorstellung mit Hilfe der Modellverbindung 31e überprüft. Erwartungsgemäß wird bei der Thermolyse von 29e der Aldehyd 31e gebildet.



29e 31e

Die Ergebnisse der Umlagerungen 29b,e → 31b,e beweisen, daß aus sterischen Gründen nur die weniger gehinderten Übergangszustände 49b,e durchlaufen werden. Die ungünstigeren Übergangszustände 50b,e hätten zu all-cis-trisubstituierten Cyclopropanderivaten 51b,e führen müssen, deren Bildung nicht nachgewiesen werden konnte.

Schema 9:



Wegen der Analogie zur "Oxy-Cope-Umlagerung" schlagen wir vor, die hier beobachtete Umlagerung als "Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung" zu bezeichnen.

Ein Handicap der Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung ist sicherlich die relativ hohe Reaktionstemperatur von ca. 250°C. Eine Senkung sollte vielleicht durch Metallierung der Hydroxylfunktion in 29 zu erreichen sein. Bei vergleichbaren Systemen, wie der Oxy-Cope-Umlagerung[20], der [1,3]sigmatropen Kohlenstoffverschiebung[21] oder der [4 + 2]Cycloreversion[22] konnte hierdurch eine enorme Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden.

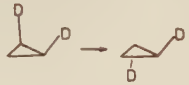
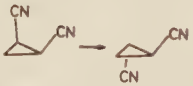
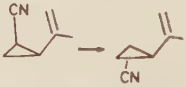
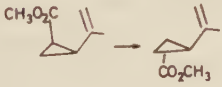
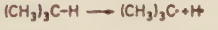
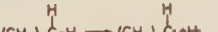
Orientierende Versuche zu diesem Themenkreis, bei denen eine Metallierung durch Kaliumhydrid erfolgen sollte, führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Das Hexadienol 29 war unter diesen Reaktionsbedingungen nicht stabil. Entweder trat eine Isomerisierung auf, oder aber das Molekül wurde einer Disproportionierung unterworfen. Prinzipiell sollte es jedoch möglich sein, mit dieser Methode unter vielleicht anderen Reaktionsbedingungen, eine Senkung der Reaktionstemperatur zu erreichen.

2.2. Einfluß der Estergruppe auf die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung

2.2.1. Einführung in die Problematik

Der Substituenteneinfluß auf den Cyclopropanring kann in zwei Effekte unterteilt werden. Zum einen wird die Cyclopropanringöffnung durch bestimmte Substituenten erleichtert. Dieser Effekt läßt sich mit der stabilisierenden Wirkung der Substituenten auf das neu entstandene radikalische Zentrum deuten. So kommen z.B. Döring und Mitarbeiter[23] für die Radikalstabilisierung durch eine Nitrilgruppe durch Vergleich einer Reihe von Isomerisierungen verschiedener einfacher Moleküle zu einem Mittelwert von 8 ± 1 kcal/mol. Für die Estergruppe steht eine detallierte Untersuchung noch aus. Den Tabellenwerten zufolge kann man etwa einen Wert von 4 kcal/mol annehmen. In Tabelle 8 sind außerdem die Effekte auf die Cyclopropanringöffnung einiger zur Resonanz befähigter Substituenten - wie Vinyl-, Nitril- und Estergruppe - denen anderer Bindungsdissoziationsreaktionen gegenübergestellt.
Zum anderen ist der Substituenteneffekt zu nennen, der als erstes beim Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht in der C-7-Position beobachtet wurde. Während bei der unsubstituierten Stammververbindung 52a,52b das Gleichgewicht innerhalb der spektroskopischen Nachweisgrenzen vollständig auf der Seite des Cycloheptatriens 52b liegt, ist bei der Einführung von zwei Nitrilgruppen in 7-Stellung (53a,53b)[31], eine Verschie-

Tabelle 8: Substituenteneinflüsse auf die Cyclopropanringöffnung

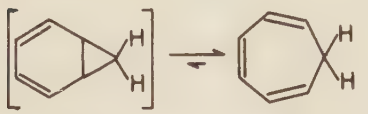
Reaktion	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	E_A (kcal/mol)	lg A	Ref
		65,1	16,41	24
	44,9 (217,8°) 44,7 (250,0°) 44,6 (280,0°)	48,2	14,5	25
		47,2	14,8	23
	40,6 (217,8°)			26
	41,1 (280,0°)			27
	DH°_{298} = 90,9			28
	DH°_{298} = 95,0			29
	DH°_{298} = 71,0			29
	DH°_{298} = 86,5			30

bung des Gleichgewichts ganz auf die Seite des Norcaradiens zu verzeichnen.

Inzwischen sind in einer Reihe von 7-substituierten Systemen Gleichgewichte beobachtet worden, in denen spektroskopisch meßbare Konzentrationen der Norcaradien (54a)- und Cycloheptatrien (54b)-Form nebeneineander vorliegen[32,33,34]. Aus ver-

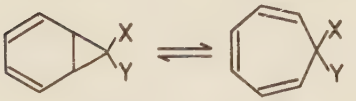
gleichenden Studien wurde die in Schema 10 mit aufgeführte Substituentenreihe ermittelt, die nach der Stärke der die Norcaradienform stabilisierenden Wirkung geordnet ist:

Schema 10:



52a 52b

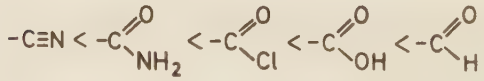
53a 53b



54a 54b

X = CH_3; Y = CN[a], CO_2CH_3, $CONH_2$, CO_2H (Ref. 32)

X = H; Y = CO_2H[33], CHO[34]

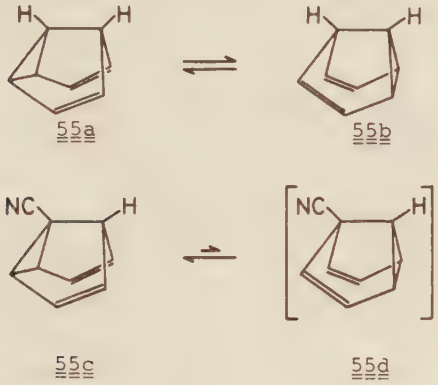


---

[a] In diesem Fall liegt die Norcaradien-Gleichgewichtskonzentration unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze. Bei entsprechenden 2-Methyl-, 2-Brom- und 2-Phenyl-Derivaten ließen sich die Norcaradiene nachweisen[32].

Ein ähnlicher Substituenteneffekt der Gleichgewichtsverlagerung wurde auch in anderen valenztautomeren Gleichgewichten, z,B. in dem des Semibullvalens 55[35], beobachtet.

Schema 11:

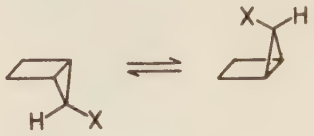


55a 55b 55c 55d

Hoffmann[36] und Günther[37] haben diesen Substituenteneffekt als Ausdruck der konjugativen Wechselwirkung eines π-Akzeptors mit den Walsh-Orbitalen des Cyclopropanringes erklärt. Die experimentell gefundene Reihenfolge $-C{\equiv}N < CO_2H < CHO$ stimmt mit der von Hoffmann und Stohrer[35] am Semibullvalen berechneten Reihenfolge überein. Hoffmann hat außerdem postuliert, daß diese konjugative Wechselwirkung eine Stärkung der dem Substituenten gegenüberliegenden Bindung und eine Schwächung der benachbarten Bindung bewirken soll. Obwohl der Einfluß von π-Akzeptoren auf die Bindungsparameter im Cyclopropan auf eine solche Wechselwirkung hindeutet[38], existieren zu diesen kinetischen Aussagen widersprüchliche Ergebnisse.

Im Bicyclo[2.1.0]pentan-System (exo-56 ⇌ endo-56) läßt

sich kein nennenswerter Substituenteneffekt auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung durch eine Nitril- bzw. Estergruppe feststellen. Jedoch ist ein ausgeprägter Effekt durch einen π -Donator (-OTs bzw. $-OCH_3$-Gruppe) in der von Hoffmann und Günther diskutierten Richtung zu beobachten(Tabelle 9).



exo-56 endo-56

Tabelle 9: Kinetische Daten der exo-endo-Equilibrierung von 56

X	10^7 k_{150^o} (s^{-1})	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	Ref
-CN	5,01	37,2	39
$-CO_2CH_3$	6,24	37,1	39
-H[a)]	8,56	38,9	40
-OTs	1.790	32,2	41
$-OCH_3$	7.100		41

a) exo-endo-Isomerisierung von 2-Methylbicyclo[2.1.0]pentan

Ein ähnliches Ergebnis erbringt der Vergleich der Ringöffnung von substituierten Bicyclo[2.1.0]penten-Systemen. Bei dem beobachteten Effekt in 57 $\rightleftharpoons$ 58 ist es sehr fraglich, ob dieser auf der konjugativen Wechselwirkung von Nitrilgruppe und Cyclopropanring beruht. In diesem Falle hätte man auch für die

Ringöffnung der diastereomeren Verbindung einen solchen Effekt erwartet (Tabelle 10).

57 58

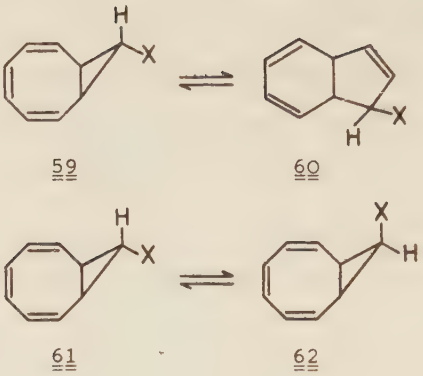
Tabelle 10: Kinetische Daten der Umlagerung 57 ⇌ 58 (bei 50°C)

X	Y	10^5 k (s^{-1})	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal/mol)	Ref.
-H	-H	10,18	24,87	42
$-CH_3$	$-CH_3$	60,08	23,73	43
$-CH_3$	$-CO_2CH_3$	18,36	24,44	44
$-CO_2CH_3$	$-CH_3$	26,67	24,07	44
$-CH_3$	-CN	10,0	24,90	44
-CN	$-CH_3$	1,3	26,2	44

Nach den Untersuchungen von Boche und Schneider[45] wird dagegen die durch den Bruch der zentralen Bindung eingeleitete Bicyclo-[6.1.0]nonatrien-Dihydroinden-Isomerisierung (59 ⇌ 60) durch einen π-Akzeptor an C-9 relativ zum Stammsystem erschwert und durch einen π-Donator an C-9 erleichtert, wie es nach der Aussage von Hoffmann und Günther erwartet wird (Tabelle 11).

Ein noch stärkerer Effekt macht sich bei der Epimerisierung 61 ⇌ 62 von 9-Deutero-61[46] und 9-Cyano-61[47] bemerkbar (Tabelle 11).

Schema 12:



59 60

61 62

Tabelle 11: Kinetische Daten der Umlagerungen 59⇌60, 61⇌62

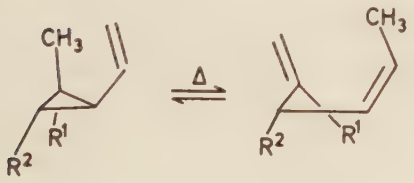
Reaktion	X	10^7 k (s^{-1})	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	Ref.
59⇌60	-CN	5,17 (80°)	31,0	45
	$-CO_2CH_3$	3,72 (80°)	31,2	45
	-H	412,0 (80°)	27,9	45
	$-OCH_3$	3200,0 (80°)	26,3	45
61⇌62	-D	89600 (35°)	24,1	46
	-CN	1,16 (139°)	32,0	47

Bei allen hier diskutierten Untersuchungen ist die Größe des konjugativen Substituenteneffekts auf den Cyclopropanring unbekannt geblieben. Das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht, zu dem sicherlich die meisten Untersuchungen vorliegen, scheint uns für die Beantwortung dieser Frage wenig geeignet zu sein, da es bisher nicht möglich war, im Stammsystem 52

die Norcaradien-Gleichgewichtskonzentration eindeutig zu ermitteln.

Zu dem zweiten Aspekt - der unterschiedlichen Stabilität der Cyclopropanbindungen - gibt es, wie die experimentellen Befund zeigen, ebenfalls keine eindeutigen Aussagen.

Die reversible 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung von cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropanderivaten scheint uns zum Studium solcher Substituenteneffekte auf den Cyclopropanring geeignet zu sein. Folgende Systeme sollen untersucht werden:



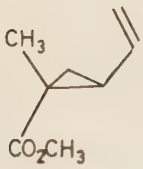
63	64	$R^1 = CO_2CH_3$; $R^2 = H$
65	66	$R^1 = H$; $R^2 = CO_2CH_3$

In dem Gleichgewicht 63 ⇌ 64 kann die Estergruppe auf das Cyclopropan- und auch auf das acyclische Dien-System einen konjugativen Effekt ausüben. Eine Stabilisierung beider Systeme (relativ zum Stammsystem: $R^1 = R^2 = H$) ist zu erwarten. Mit diesem System kann man den Substituenteneffekt am Cyclopropanring relativ zu dem an einer Doppelbindung studieren. Das Gleichgewicht 65 ⇌ 66 erlaubt schließlich den Vergleich des Estereinflusses auf einen Cyclopropan- und gesättigten sp^3-Kohlenstoff. Durch den von Roth und König[2a)] am Stamm-

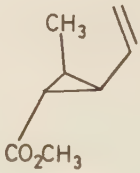
system $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{4}$ gezeigten Weg, mittels spezifischer Deuteriummarkierung auch die Aktivierungsparameter der Rückreaktion und damit die thermodynamischen Parameter zu ermitteln, bietet sich hier die Möglichkeit, die Gleichgewichtslage von Verbindungen mit sehr unterschiedlichem Energieinhalt zu messen.

Die Aktivierungsparameter der Reaktionen $\underline{63} \rightleftharpoons \underline{64}$ und $\underline{65} \rightleftharpoons \underline{66}$ im Vergleich zu $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{4}$ sollen schließlich Auskunft zu dem zweiten Aspekt der Hoffmann-Günther-Voraussage - der unterschiedlichen Stabilität der Cyclopropanbindungen - geben.

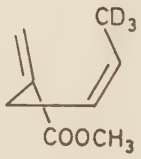
Im Folgenden werden wir über die Synthesen und thermischen Eigenschaften der Cyclopropanester $\underline{63}$ und $\underline{65}$ sowie dem spezifisch deuterierten Dien $\underline{64}$-d_3 berichten.



$\underline{63}$



$\underline{65}$

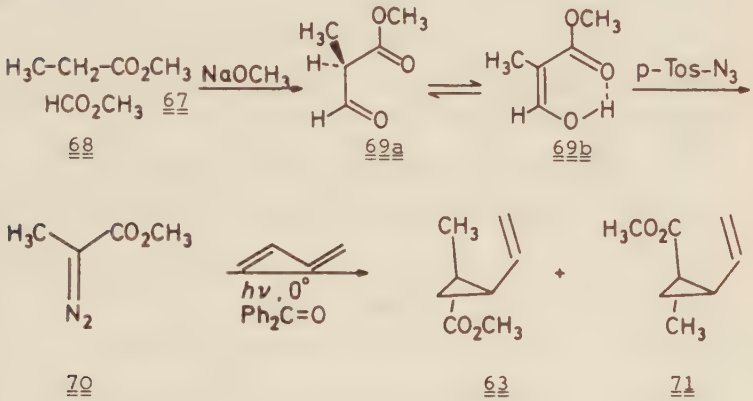


$\underline{64}$-d_3

2.2.2. Synthese von E- und Z-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester (63, 71)[48)]

Die Verbindungen 63 und 71 sollten ausgehend von Propionsäuremethylester 67 gemäß Schema 13 zugänglich sein.

Schema 13:



Die Esterkondensation von 67 und 68 wurde nach der in der Literatur[49)] am analogen Ethylester beschriebenen Methode mit 30 proz. Ausbeute durchgeführt, bei der die Ester 67 und 68 im Molverhältnis 1 : 3 zu einer Natriumsuspension langsam hinzugefügt wurden. Innerhalb von 48 Stunden fällt das weiß gefärbte Natriumsalz des 2-Formylpropionsäuremethylesters 69 aus. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und der Abdestillation des überschüssigen Ameisensäuremethylesters gelangt man direkt zum Keto-Enol-Gleichgewichtsgemisch 69a $\rightleftharpoons$ 69b. Die in dieser Verbindung auftretende Keto-Enol-Tautomerie

läßt sich im ^{1}H-NMR-Spektrum anhand der unterschiedlichen α -Methylsignale in 69a und 69b sowie an der Absorption des Aldehydprotons in 69a und des Vinyl-Protons in 69b deutlich nachweisen. Im Fall der Diketoverbindung 69a tritt das zum Dublett aufgespaltene Signal (J = 7 Hz) für die α -Methylgruppe bei δ = 1,31 ppm auf, während es bei der Enolverbindung 69b als verbreitertes Singulett (longe-range-Kopplung) bei δ = 1,62 ppm zu erkennen war. Aus der Integration dieser Signale ergibt sich für die beiden Isomeren 69a und 69b ein Verhältnis von 54 : 46.

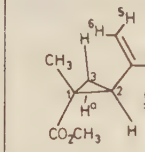
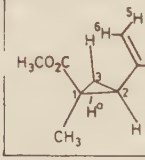
Der zweite Reaktionsschritt zur Darstellung von 70 gelang nach der Methode für den von Regitz[50] analog beschriebenen 2-Diazopropionsäureethylester. Die erzielten Ausbeuten entsprachen denen des genannten Autors.

Die Synthese des gewünschten E- und Z-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylesters (63,71) wurde durch eine mit Benzophenon sensibilisierte Photolyse von 70 in 1,3-Butadien bei 0°C durchgeführt. Die Ausbeute, bezogen auf 70, betrug 38%. Der Reaktionsverlauf kann an der Stickstoffentwicklung beobachtet werden. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Butadiens ergab eine Kurzwegdestillation das Diastereomerengemisch der beiden E- und Z-Isomeren (Verhältnis 63 : 71 = 43 : 57). Die vollständige Trennung von 63 und 71 wurde durch die präparative Gaschromatographie ermöglicht.

Eine eindeutige Unterscheidung der beiden Isomeren geschah aufgrund der Spektren. Besonders charakteristisch waren wieder die 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren, deren Daten in Tabelle 12 auf-

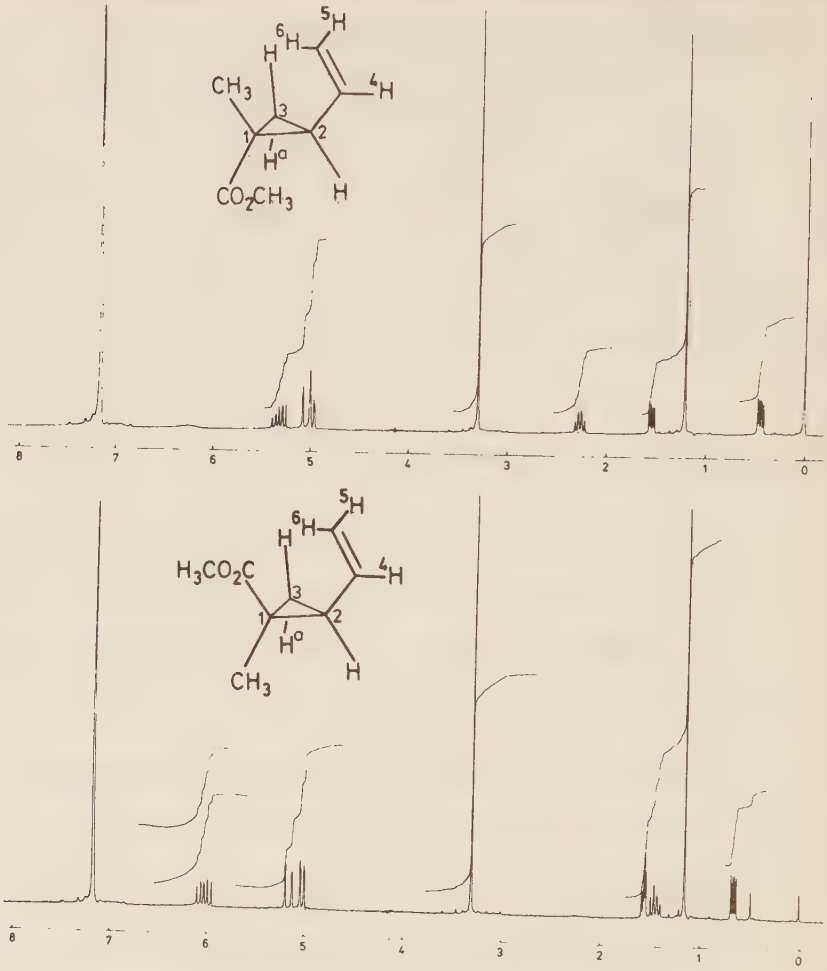
geführt sind.

Tabelle 12: ^{1}H-NMR-Daten von 63 und 71 (250 MHz, C_6D_6, TMS)

Verbindung	Chem. Versch. δ (ppm)							
	2-H	3-H^s	3-H^a	CH_3	OCH_3	^{4}H	^{5}H	^{6}H
 63	2,27 (qu)	0,44 (m)	1,54 (dd)	1,22 (s)	3,30 (s)	5,32 (m)	4,98 (d)	5,04 (d)
 71	1,57 (m)	0,67 (dd)	1,47 (m)	1,17 (s)	3,32 (s)	6,01 (m)	5,05 (d)	5,10 (d)

Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen wurde durch verschiedene Doppelresonanzexperimente, die am E-Ester 63 vergenommen wurden, ermöglicht. Bei Entkopplung des Signals bei δ = 0,49 ppm vereinfacht sich das Signal für 3-H^a zum Dublett mit einer Kopplungskonstanten von ^3J_c = 8,69 Hz. Diese entspricht der Kopplung von vicinalen, cis-zueinander stehenden Cyclopropanring-Protonen. Wird andererseits das Signal für 2-H bei δ = 2,27 ppm entkoppelt, so erhält man für 3-H^a ebenfalls ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von ^2J = 3,78 Hz, die dem Betrag nach einer Kopplung der vicinalen, trans-zueinanderstehenden Ringprotonen im Cyclopropan entspricht. Außerdem wird bei dem gleichen Versuch für den Wasserstoff ^{4}H ein Dublett von Dubletts abgebildet aus dem die vinylische cis-Kopplung (J = 10,0 Hz) und trans-Kopplung (J = 16,7 Hz) ent-

Abb. 6: ^{1}H-NMR-Spektren von 63 und 71 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



nommen werden kann.

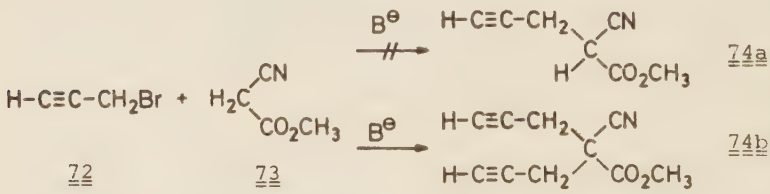
Die Unterscheidung der beiden Diastereomeren 63 und 71 im ^{1}H-NMR-Spektrum kann hier wegen geminaler Disubstitution an C-1

nicht durch die Kopplung der vicinalen, cis- bzw. trans-zueinanderstehenden Cyclopropanwasserstoffe getroffen werden. Die Zuordnung der Diastereomeren war jedoch aufgrund der unterschiedlichen Verschiebung der Cyclopropanwasserstoffe möglich. Erwartungsgemäß[44)] absorbieren bei der in Tabelle 12 aufgeführten Zuordnung die zur Esterfunktion cis-ständigen Wasserstoffe 2-H und 3-H^{a} bei tieferem Feld als die entsprechenden trans-ständigen Wasserstoffe in 71. Gleiches gilt auch für 3-H^{s} in 63 und 71.

2.2.3. Synthese von cis-1,4-Hexadien-2-carbonsäure-methylester 64

Die Darstellung des gewünschten Esters 64 bereitete anfangs große Schwierigkeiten. Durch Reaktion von Cyanessigsäuremethylester 73 und 3-Brompropin 72 sollte in Gegenwart von Base durch Monoalkylierung von 73 das Grundgerüst von 64 dargestellt werden. Bei Verwendung einer Reihe von Basen, wie Natriummethanolat, Lithiumdiisopropylamid oder durch die Phasentransfer-Methode, war es jedoch nicht möglich, eine Monoalkylierung von 73, wie sie vom Malonsäuredimethylester bekannt ist, zu erreichen. Als einziges Produkt erhielten wir in jedem Fall das dialkylierte Produkt 74b.

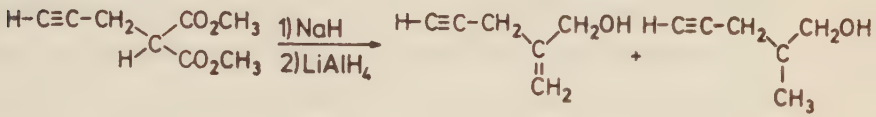
Schema 14:



Analog einer Methode von Marshall[51], der eine direkte Möglichkeit der Reduktion eines alkylierten Malonsäuredimethylesters mit Erfolg durchführte, versuchten wir durch eine analoge Reaktion von 75 mit Natriumhydrid und anschließende Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid das Allylcarbinol 76a, das den Auf-

bau von 64 erlauben würde, zu synthetisieren. Da bei dieser Reaktion jedoch ein 1 : 1 Gemisch aus 76a und 76b entstand, ist auch diese Methode ungeeignet für die Darstellung von 64.

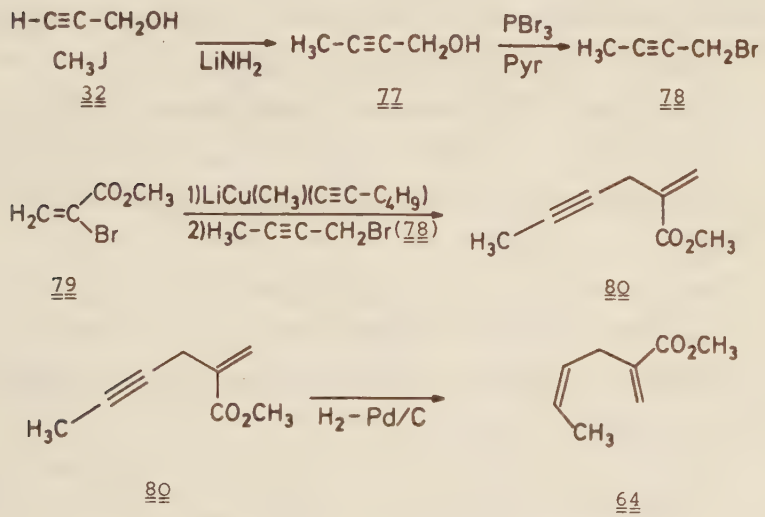
Schema 15:



75 76a 76b

Mit Erfolg verlief dagegen der in Schema 16 aufgezeigte Reaktionsweg analog einer Vorschrift von Marino und Floyd[52] für den entsprechenden 1,4-Pentadien-2-carbonsäuremethylester.

Schema 16:



79 80 80 64

Die Synthese des 4-Brom-2-butins 78 erfolgte analog einer

Literatur-bekannten Vorschrift[53] durch Methylierung von Propagylalkohol 32 mit Methyljodid in flüssigem Ammoniak (Ausbeute: 57%) und anschließende Reaktion von 77 mit Phosphortribromid in 66 proz. Ausbeute.

Durch Reaktion von dem in situ aus Kupferbutylacetylen und Methyllithium generiertem Lithiumhexinylmethylcuprat mit frisch dargestelltem 2-Bromacrylsäuremethylester 79 und 4-Brom-2-butin 78 erhielt man in 62 proz. Ausbeute den Ester 80. Durch präparative gaschromatographische Trennung wurden nicht identifizierte Nebenprodukte (12%) abgetrennt und der reine Ester 80 anhand seiner Spektren identifiziert. Im 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum ist das Signal für die Methylgruppe bei δ = 1,83 ppm durch "long-range-Kopplung" zum Triplett aufgespalten (J = 2,5Hz während die Protonen an C-3 bei δ = 3,10 ppm ein Multiplett bei sehr tiefem Feld im Spektrum abbilden.

Im IR-Spektrum ist neben der eindeutigen Identifizierung der Esterfunktion (ν = 1725, 1130 cm^{-1}) auch die Erkennung der endständigen Vinylgruppe durch die Absorption bei ν = 955 cm^{-1} möglich.

Die Hydrierung des Esters 80 zum gewünschten cis-1,4-Hexadien-2-carbonsäuremethylester 64 konnte erst nach einer langen Versuchsreihe unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen erfolgreich abgeschlossen werden.

Versuche, die Dreifachbindung mit Lindlar-Katalysator (10% Pd auf $CaCO_3$), der schon bei der Hydrierung der Hexadienole 29 Verwendung fand, zu hydrieren, schlugen fehl. Offenbar wurde

die Aktivität des Katalysators durch den Ester sehr stark herabgesetzt, so daß eine meßbare Wasserstoffaufnahme nicht zu beobachten war. Auch die Veränderung der Konzentration des Katalysators in der Lösung sowie ein Wechsel des Lösungsmittels (Ether, Pentan) führten zu keinem anderen Ergebnis.

Eine weitere Möglichkeit war, die Hydrierung mit dem käuflichen Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle; Fa. Merck) durchzuführen. Benutzt man zu dieser Hydrierung Ether oder Pentan als Lösungsmittel, so wird die Dreifachbindung sofort zur Einfachbindung durchhydriert. Bricht man die Hydrierung vorzeitig ab, so läßt sich neben dem Startmaterial 80 kein Produkt mit zwei Doppelbindungen isolieren.
Wird die Hydrierung dagegen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausgeführt, so zeigt der Ester 80 eine mäßig schnelle Aufnahme von Wasserstoffgas. Wird die Reaktion nach Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff abgebrochen, so erhält man neben 5% 80 den Ester 64 in 86 proz. Ausbeute. Bei dieser Hydrierung entstand auch noch eine geringe Menge (9%) eines dritten Produkts, bei dem es sich vermutlich um das transsubstituierte Olefin 64 handelt.
Die Identifizierung von 64 wurde anhand der Spektren vorgenommen. Besonders charakteristisch war wiederum das 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum, dessen Daten in Tabelle 13 zusammengefaßt sind.
Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen konnte durch Doppelresonanzexperimente vorgenommen werden. Bei Ent-

Tabelle 13: ^{1}H-NMR-Daten von 64 (250 MHz, C_6D_6, TMS)

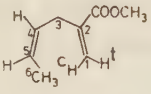
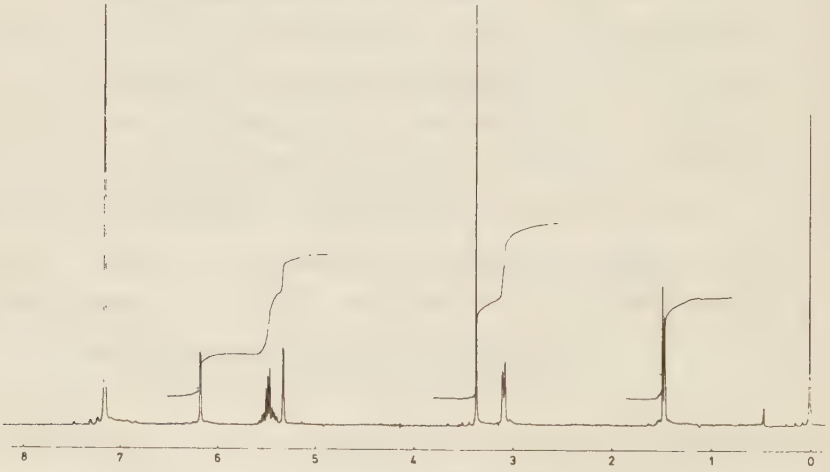
64	Chem. Versch. δ (ppm)						
	CH_3	3-H	OCH_3	1-H^t	1-H^c	4-H	5-H
	1,48	3,08	3,36	5,31	6,15	5,44	5,44
	(d)	(d)	(s)	(d)	(d)	(m)	(m)

Abb. 7: ^{1}H-NMR-Spektrum von 64 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



kopplung des Signals bei δ = 5,44 ppm vereinfachen sich die Signale für die Methylgruppe und für 3-H jeweils zum Singulett. Bei Entkopplung des Signals bei δ = 5,31 ppm erscheint bei δ = 6,15 ppm ebenfalls ein Singulett, bestrahlt man aber umgekehrt das Signal bei δ = 6,15 ppm mit einem zweiten R.F.-

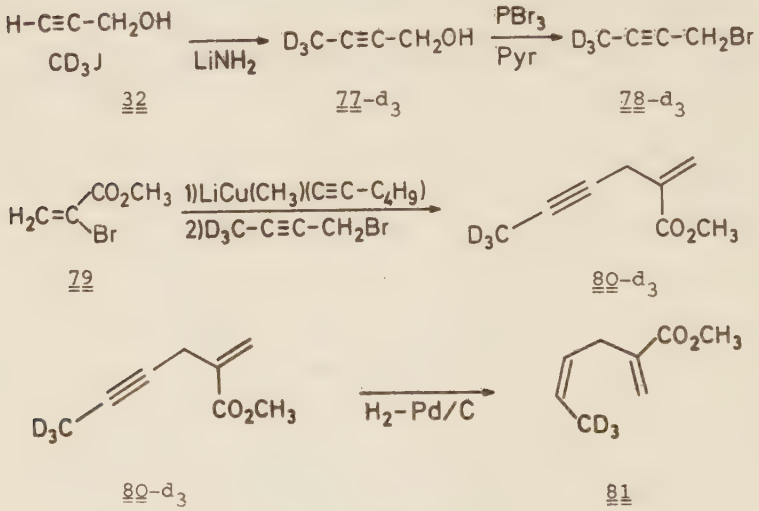
Feld, so wird ein leicht aufgespaltenes Triplett (J = 1,6 Hz) durch "longe-range-Kopplung" mit 3-H bei δ = 5,31 ppm abgebildet, das durch eine günstige Stellung in Form eines "W" der Protonen zueinander erklärt werden kann.

Die cis-Konfiguration der Doppelbindung kann im IR-Spektrum durch die charakteristische Absorption bei ν = 725 cm^{-1} für einen cis-ständigen Alkylrest an einer Doppelbindung belegt werden.

2.2.4. Synthese von cis-6,6,6-Trideutero-1,4-hexadien-2-carbonsäuremethylester 64-d_3 = 81

Die Darstellung von 81 wurde analog der Vorschrift für das undeuterierte Produkt 64 gemäß Schema 17 durchgeführt.

Schema 17:



Die Synthese von 1,1,1-Trideutero-4-brom-2-butin 78-d_3 gelang auf die gleiche Weise wie für 78 durch die Reaktion von Propagylalkohol 32 mit Methyljodid-d_3 (Ausbeute 65%) und anschließende Umsetzung von 77-d_3 mit Phosphortribromid (Ausbeute: 65%).

Durch Reaktion von Lithiumhexinylmethylcuprat mit frisch destilliertem 2-Bromacrylsäuremethylester 79 und 1,1,1-Trideu-

tero-4-brom-2-butin 78-d_3 erhielt man in 50 proz. Ausbeute den Ester 80-d_3, dessen Struktur sich eindeutig durch den Vergleich der 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von 80 und 80-d_3 ergibt, die bis auf das fehlende Methylsignal bei δ = 1,83 ppm in 80-d_3 identisch sind.

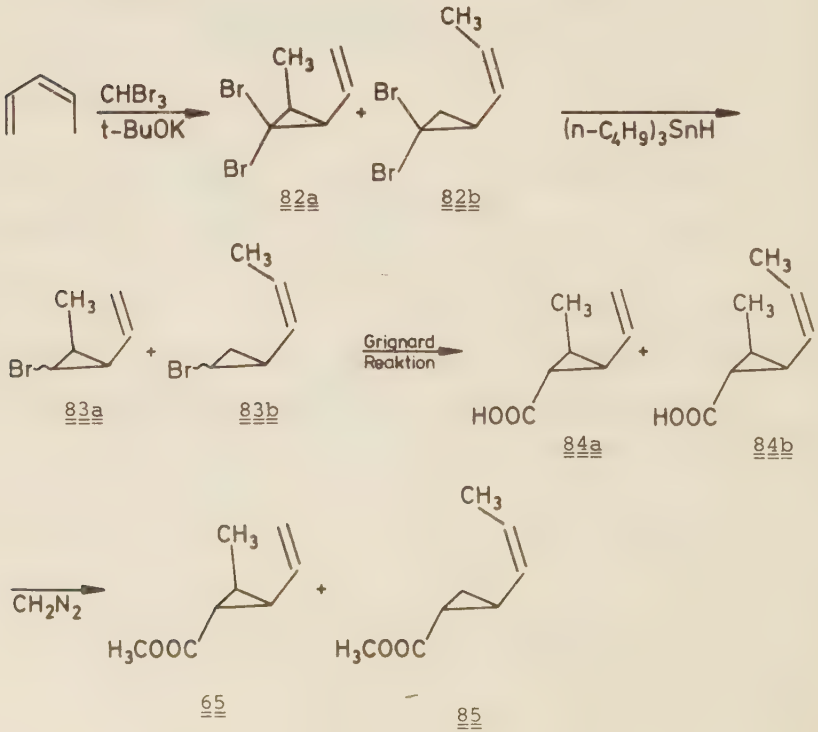
Die Hydrierung von 80-d_3 wurde in einer zu 80 entsprechenden Weise mit dem Palladium-Kohlenstoff-Katalysator (10%) unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführt. Nach Abbruch der Hydrierung nach Aufnahme von einem Moläquivalent Wasserstoff, befanden sich in dem Reaktionsgemisch neben 15% des Startmaterials 80-d_3 80% des gewünschten Esters 81 sowie 5% eines dritten Produkts, bei dem es sich vermutlich um das trans-substituierte Olefin 81 handelt. Durch gaschromatographische Trennung wurde der reine Ester 81 isoliert.

Die Identifizierung von 81 ist eindeutig durch das 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum gesichert, das bis auf das fehlende Methylsignal bei δ = 1,52 ppm in 81 identisch ist mit dem von 64 (s. Abb. 9). Die endständige Vinylgruppe ist durch die charakteristische Absorptionsbande bei ν = 960 cm^{-1} im IR-Spektrum erkennbar. Durch die Banden bei ν = 630, und 660 cm^{-1} wird nochmals auf die cis-Konfiguration der Allylgruppe hingedeutet.

2.2.5. Synthese von Z-,E-,E-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-3-carbonsäuremethylester 65

Die Synthese von 65 gelang auf dem in Schema 18 aufgezeigten Reaktionsweg. Die in der Literatur beschriebene Dibromcarbenaddition an 1,3-Pentadien[54] ergab die beiden Dibromide 82a,82b in einer Ausbeute von 57% (lit. 64%). Der Versuch, durch die an analogen Dibromaddukten publizierte Möglichkeit[55], durch die Reaktion von 82 mit n-Butyllithium bei -95°C, anschließende

Schema 18:



Zugabe von festem Kohlendioxid, Auftauen der Reaktionsmischung, sodann erneute Abkühlung auf -95°C und Zugabe von n-Butyllithium und Reaktion mit Wasser direkt zum gewünschten Ester 65 zu gelangen, schlugen fehl. Es wurde nur das Produkt, das nach dem ersten Reaktionsschritt entstand - 1-Methyl-2-vinyl-3-bromcyclopropan-3-carbonsäuremethylester - isoliert.

Mit Erfolg verlief dagegen die Reaktion von 82 mit Tri-n-butylzinnhydrid[56], durch die die Darstellung des Monobromid-Gemisches 83a, 83b in einer Ausbeute von 57% erreicht wurde.

Eine Grignard-Reaktion von 83 mit Magnesium und Ethylbromid ergab in 84 proz. Ausbeute die entsprechenden Carbonsäuren 84a, 84b. Bei dieser Grignard-Reaktion, die in der Literatur[57] für ähnliche Systeme beschrieben ist, waren besondere Reaktionsbedingungen notwendig, da der Start der Reaktion unter Normalbedingungen mit dem hochsubstituierten Bromid 83 nicht möglich ist. Daher wurde zu einem großen Überschuß Magnesiumspänen ein Gemisch aus Ethylbromid und 83 hinzugegeben, so daß das primär entstehende Ethylmagnesiumbromid in Form einer Metall-Austauschreaktion mit dem Bromcyclopropan 83 reagieren kann. Das entstandene Gemisch der Carbonsäuren 84a, 84b wurde in situ mit Diazomethan[58] verestert und anschließend identifiziert.

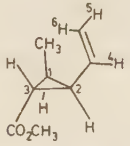
Eine Trennung der auf diesem Reaktionsweg entstandenen Isomeren wurde auf der Stufe der Ester 65, 85 durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse des Estergemisches zeigte die Anwesenheit von zwei Hauptprodukten an, die zu 49% und 31%

gebildet wurden. 20% des Produktgemisches wurden nicht identifiziert, sie entfallen vermutlich auf die all-cis-substituierten Cyclopropanisomeren, die bei der Grignard-Reaktion ebenfalls entstehen können.

Nach gaschromatographischer Trennung des Estergemisches und Aufnahme von 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektren von den beiden Hauptprodukten, konnte die Fraktion mit 31% dem Ester 85 zugeordnet werden. Dieses geschah aufgrund der unterschiedlichen Aufspaltung der Methylgruppensignale beider Ester, die im Fall von 65 als ein Dublett durch Kopplung mit 1-H und im Fall von 85 ein Dublett von Dubletts durch Kopplung mit den beiden Wasserstoffen der Vinylfunktion abgebildet werden.

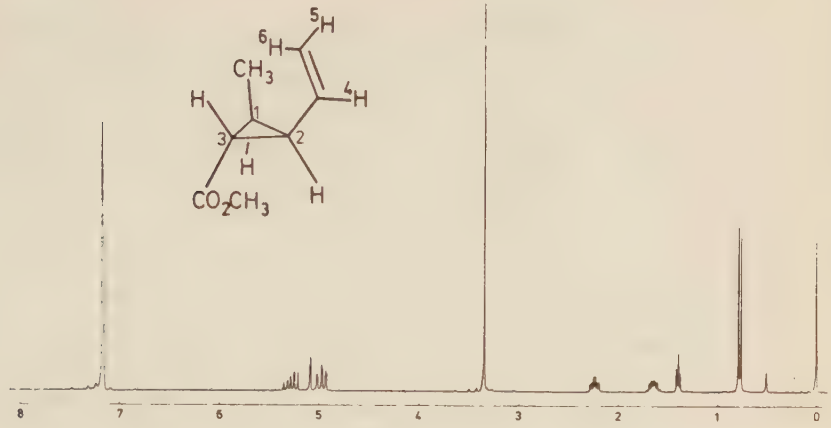
Die eindeutige Identifizierung von 65 wurde aufgrund der Spektren vorgenommen. Besonders charakteristisch ist das 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum, dessen Daten in Tabelle 14 zusammengestellt sind.

Tabelle 14: ^{1}H-NMR-Daten von 65 (250 MHz, C_6D_6, TMS)

65	Chem. Versch. δ (ppm)							
	CH_3	OCH_3	1-H	2-H	3-H	^{4}H	^{5}H	^{6}H
	0,79	3,37	1,66	2,26	1,41	5,30	5,03	5,03
	(d)	(s)	(m)	(dt)	(t)	(m)	(dd)	(dd)

Eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen wurde durch verschiedene Doppelresonanzexperimente ermöglicht. Bei

Abb. 8: ^{1}H-NMR-Spektrum von 65 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



Entkopplung des Signals bei δ = 1,66 ppm wird ein Dublett von Dubletts erhalten, aus dem sowohl die charakteristische Kopplung der vicinalen, cis-zueinanderstehenden Protonen 1-H und 2-H mit ^3J_c = 8,81 Hz als auch die entsprechende "trans-Kopplung" zwischen 1-H und 3-H mit ^3J_t = 4,76 Hz entnommen werden kann. Wird umgekehrt die Resonanzfrequenz von 1-H eingestrahlt, vereinfacht sich das Signal für die Methylgruppe zum Singulett. Bei Bestrahlung des Signals bei δ = 2,26 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld erhält man für 3-H ein Dublett mit $^3J_{t;1H,3H}$ = 4,76 Hz und für ^{4}H ein Dublett von Dubletts aus dem die vinylische cis-Kopplung (J = 10,24 Hz) und trans-Kopplung (J = 17,14 Hz) abgelesen werden kann. Bei Entkopplung des Signals für 3-H tritt im Spektrum nur noch die charakteristische vicinale "cis-Kopplung" der Cyclopropanwasserstoffe auf (^3J_c = 8,81 Hz).

2.2.6. Die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung

2.2.6.1. Thermolyse von cis-3

3 4

Zur Kalibrierung unserer Messungen mit den von König[3] ermittelten kinetischen Daten wurde 3 in der im experimentellen Teil (Kap. 4.5.) beschriebenen Thermolyseapparatur in der stationären Gasphase (bei 2 Torr mit Pentan als Stoßgas) bei einer Temperatur von 173,83°C thermolysiert. Es bildete sich nur das erwartete Produkt 4, das durch den Vergleich der Retentionszeit im Gaschromatogramm mit einer authentischen Probe von 4 identifiziert wurde. Eine Gleichgewichtskonzentration von 3 im Thermolysegemisch konnte unter diesen Thermolysebedingungen gaschromatographisch nicht ermittelt werden (Nachweisgrenze: 0,1%).

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 3, die durch Integration der gemessenen Peakflächen gaschromatographisch verfolgt wurde, konnte die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit dem einfachenkinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung ermittelt werden. In Tabelle 15 ist dieser Wert dem Wert von König gegenübergestellt. Die

Abweichung der beiden Werte liegt innerhalb der in verschiedenen Apparaturen häufig beobachteten Fehlergrenzen.

Tabelle 15:

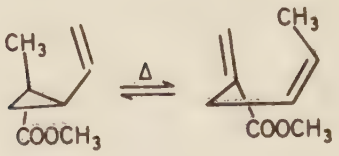
T (°C)	10^5 $k_{\underline{3},\underline{4}}$ (s^{-1})	Ref.
173,85	5,53 ±0,1	d.A.
175,30	5,79	a)
175,30	5,51 ±0,05	3

a) Der bei 173,85°C erhaltene k-Wert wurde mit der von Roth und König[2a,3] ermittelten Arrheniusgleichung

$k_{\underline{3},\underline{4}} = 9{,}0 \cdot 10^{10} \exp\,[-(31{,}1 \pm 0{,}6)\,\mathrm{kcal/mol/RT}]\ s^{-1}$

auf die Temperatur von 175,30°C umgerechnet.

2.2.6.2. Thermolyse von 63



63 64

Bei der qualitativen Ausführung der Thermolyse von 63 bei 180°C wurde nur ein neues Produkt gebildet, das sich als identisch mit dem auf unabhängigen Weg synthetisierten cis-1,4-Hexadien-2-carbonsäuremethylester 64 (Kap. 2.2.3., S. 54) erwies. Ein Vergleich der spektralen Daten (^{1}H-NMR, IR) sowie der Vergleich der Retentionszeiten in Gaschromatogrammen auf zwei Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität erbrachte eine völlige Übereinstimmung der beiden Produkte.

Die Umlagerung erfolgte auch bei längerem Erhitzen und höheren Temperaturen nicht vollständig. Es stellte sich offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen 63 und 64 ein. Die Thermolyse von dem auf unabhängigen Weg dargestelltem Hexadienester 64 führte ebenfalls zu dem gleichen Produktverhältnis von 63 und 64. In Tabelle 16 sind die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen angegeben.

Eine ausführliche Beschreibung der GC-Bedingungen findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

Tabelle 16: Gleichgewichtskonzentrationen von 63 und 64

T (°C)	Zeit (min)	Reaktion	Produktverhältnisse (%) GC-Säule A [63]	[64]	GC-Säule B [63]	[64]
220,0	2700	63 → 64	0,368	99,632	0,370	99,630
229,8	2600		0,376	99,624	0,372	99,628
248,9	2500		0,378	99,622	0,376	99,624
267,9	2500		0,377	99,623	0,378	99,622
246,5	2500	64 → 63	0,379	99,621	0,380	99,620
265,4	2500		0,377	99,623	0,381	99,619

Aus Tabelle 16 sind die Mittelwerte der Gleichgewichtskonzentrationen von 63 (c_g = 0,376%) und 64 (c_g = 99,624%) zu entnehmen, die innerhalb des offensichtlich noch zu kleinen Bereichs von 45°C keine Temperaturabhängigkeit zeigen.

Die Bestimmung der kinetischen Parameter der Umlagerung 63 ⇌ 64 wurde, wie schon im Fall der Umlagerung 3 ⇌ 4, in einem thermostatisierten 20 l-Kolben mit Pentan als Stoßgas bei einem Druck von 2 Torr ausgeführt. Bei diesem ausführlich in Kap. 4.5. beschriebenen System ist eine direkte Entnahme während der Thermolyse und anschließende GC-Analyse auf einer Glaskapillarsäule aliquoter Proben nach verschiedenen Zeiten möglich. Der Temperaturbereich betrug 164,18 bis 188,91°C.

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 63 während der Thermolyse, die gaschromatographisch durch Integration der gemessenen Peakflächen verfolgt wurde, ergeben

sich die in Tabelle 17 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die man aufgrund der extremen Lage des Gleichgewichts unmittelbar mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnen kann. Für die Auswertung wurde $\ln c_o/c$ gegen die Zeit t aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 17: Kinetische Daten der Umlagerung $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$

T (°C)	$10^4\ k_{\underline{\underline{63}},\underline{\underline{64}}}$ (s^{-1})
164,18	0,873 ±0,012
170,31	1,411 ±0,003
180,48	3,036 ±0,004
188,91	5,587 ±0,011

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 17 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten (s.a. Abb.38, S.182) genügt der Arrheniusgleichung

$$k_{\underline{\underline{63}},\underline{\underline{64}}} = 1{,}01\ 10^{11}\ \exp[\,-(30{,}14 \pm 0{,}02)\,\text{kcal/mol/RT}\,]\ s^{-1}$$

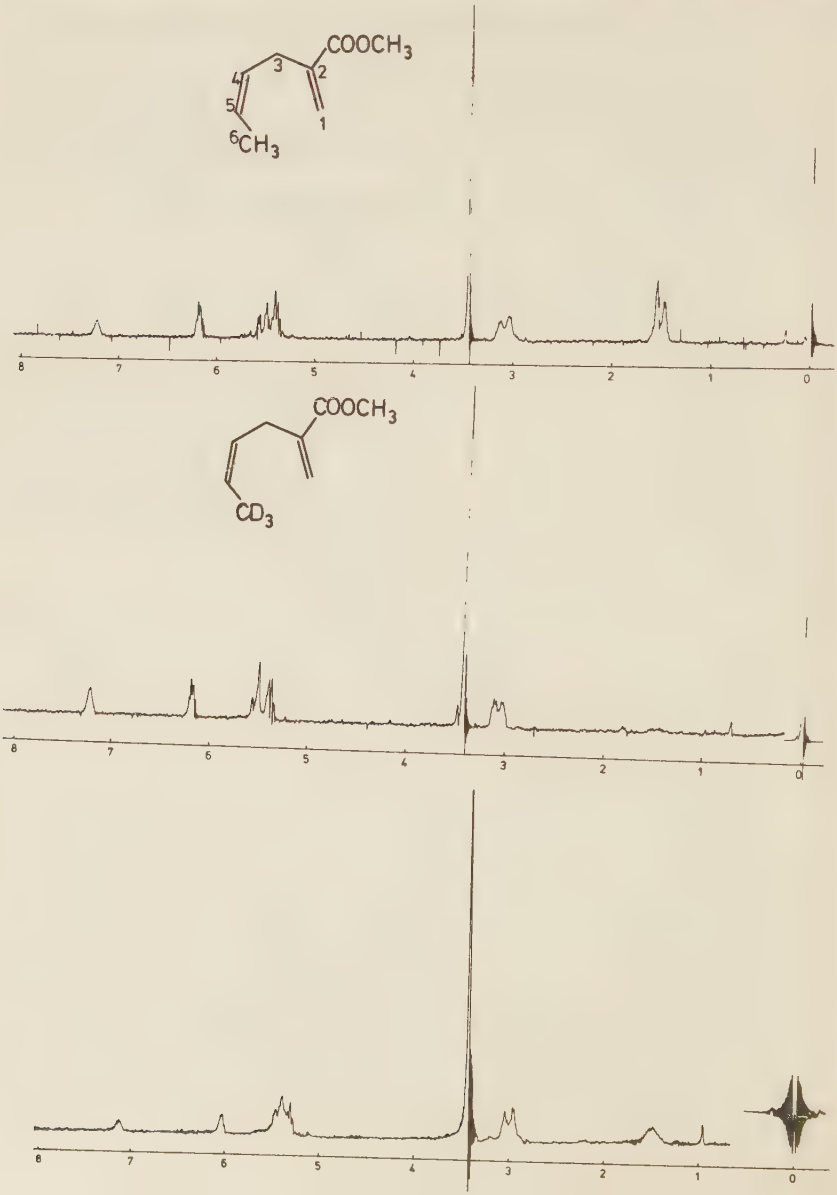
Die Auswertung erfolgte nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate". Der für die Aktivierungenergie angegebene Fehler ist die Standardabweichung. Aus der "thermodynamischen" Behandlung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit erhält man für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ = 29,25 kcal/mol, die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ = -10,99 e.u. und die Gibbs-Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ = 34,19 kcal/mol bei T_m = 176,54°C.

2.2.6.3. Thermolyse von 81

Für eine genauere Betrachtung der Gleichgewichtsreaktion 63 ⇌ 64 und insbesondere für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion $k_{64,63}$, bot es sich an, die Thermolyse von cis-6,6,6-Trideutero-1,4-hexadien-2-carbonsäuremethylester 81 kinetisch zu untersuchen. Bei Temperaturen um 270°C ist in 81 eine Neuverteilung des Deuteriums zu verzeichnen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet man eine sich langsam einstellende statistische Neuverteilung des Deuteriums zwischen den Positionen C-1 und C-6. Die Intensität des Signals für die Vinylwasserstoffe zwischen δ = 5,33 - 5,60 ppm nimmt ab und bei δ = 1,52 ppm erscheint das Signal der Methylwasserstoffe mit einer durch Deuterium-Kopplung bedingten komplexen Feinstruktur (Abb. 9).

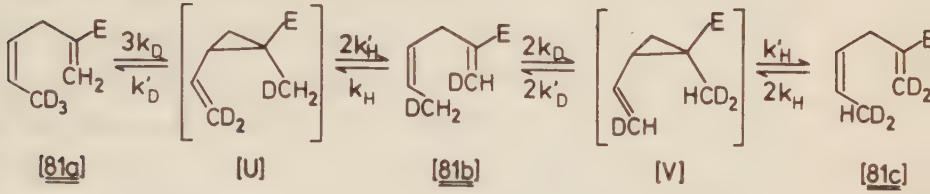
Die Thermolyse von 81 wurde in 25 ml Glasampullen durchgeführt, die jeweils mit 100 µl einer 5 proz. Lösung von 81 in Hexadeuterobenzol gefüllt und unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen wurden. Als Heizung diente ein Heißluftthermostat mit einer Temperaturkonstanz von ± 0,1°C. Der Temperaturbereich lag zwischen 255,0 und 287,0°C. Nach Beendigung der Thermolyse wurde von jeder einzelnen Probe ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Aus den sich ändernden Intensitätsverhältnissen der Vinyl-, Estermethyl- und Methylen-Signale einerseits und dem neu entstehenden Methylsignal andererseits kann die Kinetik der Rückreaktion 64 → 63 berechnet werden. Die Neuverteilung des Deuteriums im cis-6,6,6-Trideutero-1,4-hexadien-2-

Abb. 9: Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 64, 81 und nach der Neuverteilung des Deuteriums (60 MHz, C_6D_6, C_6H_6) δ (ppm)



carbonsäuremethylester ist das Ergebnis einer Reihe konsekutiver Reaktionen erster Ordnung:

Schema 19:



[81a] [U] [81b] [V] [81c]

Unter der Voraussetzung, $k' \gg k$, gilt $d[U]/dt = d[V]/dt = 0$, womit sich obiges System bei Annahme eines kinetischen Isotopeneffekts von $k_H/k_D = 6$ [3] zurückführen läßt auf (s. Anhang, Kap. 6.1.)

$$[81a] \underset{6/13\,k_D}{\overset{36/13\,k_D}{\rightleftharpoons}} [81b] \underset{3\,k_D}{\overset{3/2\,k_D}{\rightleftharpoons}} [81c]$$

Die Lösung dieses Systems zweier konsekutiver, reversibler Reaktionen erster Ordnung wird von König[3] unter der Voraussetzung, daß bei $t = 0$ die Konzentrationen $[81b] = [81c] = 0$ sind, angegeben zu

$$k_D = \frac{0,82}{t} \lg \frac{352}{3,56\,[81a] - 5,8}$$

wobei k_D definiert ist als Geschwindigkeitskonstante für eine einzelne Deuteriumverschiebung unter Berücksichtigung der statistischen Gegebenheiten.

Eine Bestimmung der Konzentration [81a] ist nur dann aus dem

Verhältnis der Vinyl-, Estermethyl-, Methylen- zu dem Methylsignal im NMR-Spektrum möglich, wenn [81c] vernachlässigt werden kann, d.h. nur im Anfangsstadium der Isomerisierung. Zur Berechnung der k_D-Werte wurden daher nur Werte bis zu einem Absinken der Konzentration von [81a] auf ca. 60% verwertet. [81c] ist dann maximal 5% und bleibt damit unter der Meßgenauigkeit.

Die so ermittelten k_D-Werte zeigten aufgrund der Meßmethode (^{1}H-NMR-Spektroskopie) keine sehr große Genauigkeit. Es ist allerdings möglich, nach einer im Anhang (Kap. 6.1.) ausführlich beschriebenen Rechenmethode nach Frost-Pearson[59] in einem solchen System reversibler, konsekutiver Reaktionen erster Ordnung mit den Gleichungen (9 - 11) mit Hilfe der k_D-Werte die Konzentrationen von [81a], [81b], [81c] zu den jeweiligen Zeiten zu errechnen. Da sich die Zusammensetzung der drei Isomeren beim Auftreten aller drei Produkte experimentell aus den ^{1}H-NMR-Spektren prinzipiell nicht ermitteln ließ, wurden aus den mit k_D berechneten Konzentrationen [81a], [81b], [81c] die dazugehörigen, auf die CH_nD_{3-n}-Gruppe normierten Peakflächen der NMR-Signale berechnet (Gleichungen 12 -14). Die Summe der Differenzen von beobachteten und berechneten Werten zum Quadrat dieser Peakflächen sollte im Vergleich mit den aus den Spektren entnommenen Daten möglichst gering sein. Durch Iteration dieses Berechnungsverfahrens, in dem die eingesetzten k_D-Werte solange variiert werden, bis diese Summe der Differenzen minimal ist, erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k_D optimierte Werte, die in Tabelle 18 zusammengefaßt sind.

Tabelle 18: Optimierte k_D-Werte der Umlagerung 81a ⇌ 81b ⇌ 81c

T (°C)	10^5 k_D (s^{-1})
255,0	0,36
268,65	0,90
287,0	3,0

Die sich aus diesen k_D-Werten berechnenden Konzentrationen [81a], [81b], [81c] nach den Gleichungen (9 - 11; Kap. 6.1.) sind Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Berechnete Konzentrationen [81a], [81b], [81c]

T (°C)	t (s)	%[81a]	%[81b]	%[81c]
255,0	0	100,0	0	0
	7800	92,57	7,28	0,15
	10980	89,72	9,98	0,29
	40080	68,0	28,99	3,01
	74200	50,15	42,13	7,72
268,65	0	100,0	0	0
	6900	84,41	14,90	0,68
	15900	68,21	28,82	2,97
	33480	46,27	44,64	9,09
	75720	21,95	56,94	21,11
287,0	0	100,0	0	0
	5220	65,89	30,67	3,44
	9900	46,74	44,35	8,91
	14940	33,53	51,90	14,57
	23580	21,09	57,25	21,67

In Tabelle 20 sind die aus diesen Konzentrationen mit den k_D-Werten berechneten auf die CH_nD_{3-n}-Gruppe normierten Peak-

flächen der NMR-Signale denen aus den Spektren entnommenen Daten gegenübergestellt.

Tabelle 20: Gegenüberstellung der ber. und beob. Peakflächen der NMR-Signale

T (°C)	t (s)	ΣF_{OCH_3} exp.	ΣF_{OCH_3} ber.	ΣF_{CH_2} exp.	ΣF_{CH_2} ber.	ΣF_{vinyl} exp.	ΣF_{vinyl} ber.	$F_{CH_nD_{3-n}}$
255,0	7800	30,4	38,5	21,2	25,7	40,4	50,3	1,0
	10980	27,2	27,6	18,3	18,4	35,6	35,9	
	40080	8,7	8,4	5,3	5,6	9,6	10,1	
	74200	5,6	5,1	3,7	3,4	6,2	5,8	
268,65	6900	27,3	16,7	18,0	15,1	32,9	31,2	1,0
	15900	7,9	7,9	5,1	5,3	9,1	9,5	
	33480	5,0	4,4	2,9	3,0	5,3	4,9	
	75720	3,7	2,9	2,2	1,9	3,2	2,9	
287,0	5220	8,8	8,2	5,7	5,5	10,9	10,0	1,0
	9900	7,6	4,9	4,7	3,3	7,5	5,6	
	14940	4,6	3,8	2,8	2,5	4,4	4,0	
	23580	3,7	3,0	2,3	2,0	3,5	3,0	

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle 18 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten genügt der Arrhenius-Gleichung

$$k_D = 4{,}82\ 10^{10} \exp\left[-(38{,}98 \pm 0{,}40)\,\text{kcal/mol/RT}\right]\ s^{-1}$$

Die Auswertung erfolgte durch lineare Regression nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Der für die Aktivierungsenergie angegebene Fehler ist die Standardabweichung.

Bei Annahme eines kinetischen Isotopeneffekts von $k_H/k_D = 6$ [3] und unter Berücksichtigung der statistischen Ge-

gebenheiten kann nach

$$k_{\underline{\underline{64}},\underline{\underline{63}}} = 3\ k_H = 18\ k_D$$

die spezifische Geschwindigkeitskonstante der analogen Wasserstoffverschiebung $k_{\underline{\underline{64}},\underline{\underline{63}}}$ bestimmt werden.

Für einen Vergleich sind in Tabelle 21 die kinetischen und thermodynamischen Parameter der Umlagerungen $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$ und $\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$ zusammengestellt.

Schema 20:

$\underline{\underline{3}}$	$\underline{\underline{4}}$	R = H
$\underline{\underline{63}}$	$\underline{\underline{64}}$	R = $COOCH_3$

Tabelle 21: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen $\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$ und $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$ bei 255,0°C

Reaktion	10^3 k (s^{-1})	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	Reaktion	10^5 k (s^{-1})	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	$\Delta\Delta G^{\neq}$
$\underline{\underline{63}} \rightarrow \underline{\underline{64}}$	33,4[a]	35,1	$\underline{\underline{64}} \rightarrow \underline{\underline{63}}$	6,7[b]	41,6	6,5 5,8[c]
$\underline{\underline{3}} \rightarrow \underline{\underline{4}}$	10,8[d]	36,3	$\underline{\underline{4}} \rightarrow \underline{\underline{3}}$	0,9[e]	43,7	7,4

a) ber. aus $k_{\underline{\underline{63}},\underline{\underline{64}}} = 1{,}01 \cdot 10^{11}\ \exp[-(30{,}14 \pm 0{,}02)\,\text{kcal/mol/RT}]\ s^{-1}$

b) ber. aus $k_D = 0{,}36 \cdot 10^{-5}$

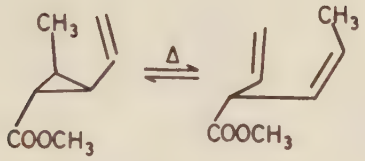
c) ber. aus $(k_{\underline{\underline{63}},\underline{\underline{64}}} \cdot [\underline{\underline{64}}]_\infty) : [\underline{\underline{63}}]_\infty = (33{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}34) : 99{,}6$

d) ber. aus $k_{\underline{\underline{3}},\underline{\underline{4}}} = 9{,}0 \cdot 10^{10}\ \exp[-(31{,}0 \pm 0{,}6)\,\text{kcal/mol/RT}]\ s^{-1}$

e) ber. aus $k_D = 8{,}3 \cdot 10^{11}\ \exp[-(44{,}0 \pm 0{,}9)\,\text{kcal/mol/RT}]\ s^{-1}$

Das aus dem k_D-Wert berechnete Gleichgewichtsverhältnis von $\underline{\underline{63}}$ und $\underline{\underline{64}}$ (0,2 : 99,8) stimmt mit dem gaschromatographisch ermittelten Verhältnis von (0,37 : 99,63) erstaunlich gut überein. Versuche, $\underline{\underline{3}}$ im Gleichgewicht $\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$ auch unmittelbar gaschromatographisch nachzuweisen (bei der Thermolyse von $\underline{\underline{3}}$, 180°C), mißlangen. Die Gleichgewichtskonzentration von $\underline{\underline{3}}$ liegt offensichtlich unterhalb der analytischen Nachweisgrenze (0,1%).

2.2.6.4. Thermolyse von 65



65 66

Bei der qualitativen Auführung der Thermolyse von 65 wurde nur ein neues Produkt in einer Ausbeute von 100% gebildet. Nebenreaktionen traten nicht auf. Zur präparativen Isolierung des neu gebildeten Produkts wurden 0,1 g 65 in 0,5 ml Pentan in eine Ampulle gefüllt, abgeschmolzen und in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 190°C 18 Stunden thermolysiert. Neben 22% des Startmaterials 65 waren in dem Thermolysegemisch 78% der umgelagerten Substanz vorhanden. Die Identifizierung des Produkts geschah aufgrund seiner Spektren. Besonders charakteristisch war wiederum das 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum, dessen Daten in Tabelle 22 zusammengefaßt sind.

Tabelle 22: ^{1}H-NMR-Daten von 66 (250 MHz, C_6D_6, TMS)

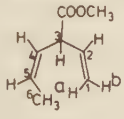
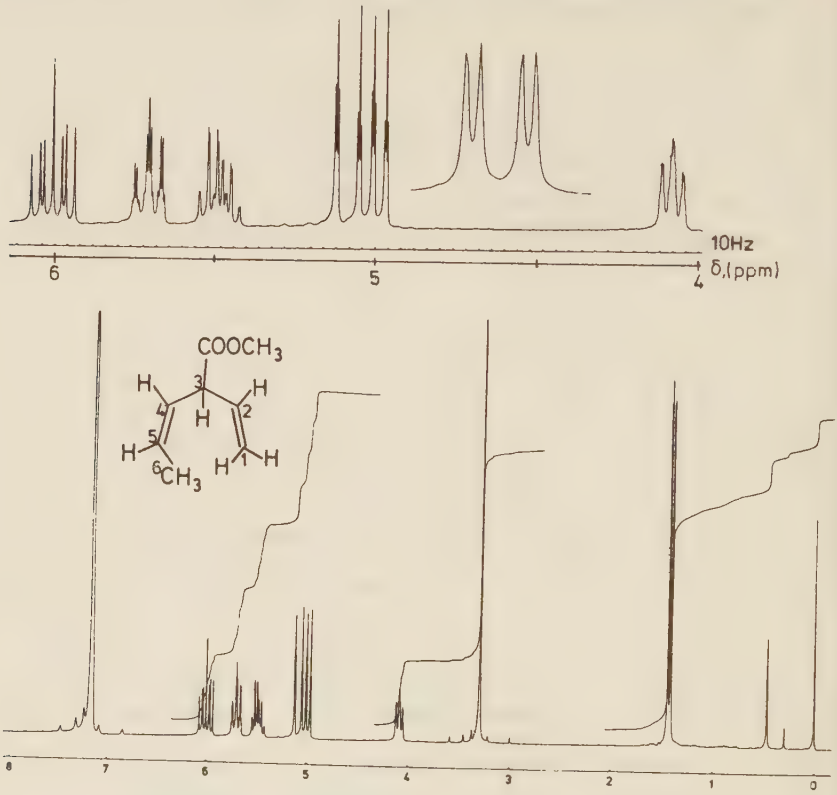
66	Chem. Versch. δ (ppm)							
	CH_3	OCH_3	3-H	1-H^b	1-H^a	2-H	4-H	5-H
	1,43 (dd)	3,28 (s)	4,08 (t)	5,03 (dd)	5,03 (dd)	6,01 (m)	5,71 (m)	5,49 (m)

Abb. 10: ^{1}H-NMR-Spektrum von 66 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen konnte durch Doppelresonanzexperimente eindeutig getroffen werden. Bei Entkopplung des Signals bei δ = 6,01 ppm vereinfacht sich das Signal für 3-H zum Dublett (J = 8,57 Hz) und gleichzeitig erscheint das Signal bei δ = 5,03 ppm als Dublett mit einer Kopplungskonstanten von J = 2,86 Hz, die durch

die geminalen Wasserstoffe an C-1 verursacht wird. Bei Bestrahlung des Signals für 3-H mit einem zweiten R.F.-Feld wird das Signal für 2-H als Dublett von Dubletts abgebildet, aus dem die vinylische cis-Kopplung (J = 10,0 Hz) und trans-Kopplung (J = 17,14 Hz) entnommen werden können. Das Signal bei δ = 5,49 ppm muß 5-H zugeordnet werden, da bei Einstrahlung auf die Resonanzfrequenz von 5-H sich das Signal für die Methylgruppe zum Singulett vereinfacht.

Die Umlagerung $\underline{\underline{65}} \rightleftharpoons \underline{\underline{66}}$ erfolgte auch bei längerem Erhitzen und höheren Temperaturen nicht vollständig. Es stellte sich offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen $\underline{\underline{65}}$ und $\underline{\underline{66}}$ ein. Die Thermolyse von gaschromatographisch isoliertem Hexadienester $\underline{\underline{66}}$ führte ebenfalls zu dem gleichen Produktverhältnis von $\underline{\underline{65}}$ und $\underline{\underline{66}}$. In Tabelle 23 sind die bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen aufgeführt.

Tabelle 23: Gleichgewichtskonzentrationen von $\underline{\underline{65}}$ und $\underline{\underline{66}}$

T (^{o}C)	Zeit (min)	Reaktion	Produktverh. (%) [$\underline{\underline{65}}$]	[$\underline{\underline{66}}$]
223,0	2700	$\underline{\underline{65}} \rightarrow \underline{\underline{66}}$	1,575	98,425
236,8	2500		1,578	98,422
245,9	2500		1,605	98,395
267,9	2500		1,570	98,430
245,9	2500	$\underline{\underline{66}} \rightarrow \underline{\underline{65}}$	1,587	98,413
267,9	2500		1,557	98,443

Aus Tabelle 23 ist ein Mittelwert der Gleichgewichtskonzentra-

tion von 65 (c_g = 1,58%) und 66 (c_g = 98,42%) zu entnehmen. Eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration war wiederum nicht zu beobachten. Offensichtlich ist hierfür der verwendete Temperaturbereich zu gering.

Die Thermolyse zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Umlagerung 65 ⇌ 66 wurde unter den gleichen Bedingungen wie die Thermolyse von 3 und 63 mit Pentan als Stoßgas bei einem Druck von 2 Torr in einem Temperaturbereich zwischen 173,4 und 236,8°C ausgeführt.

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 65, die gaschromatographisch durch Integration der gemessenen Peakflächen verfolgt wurde, ergeben sich die in Tabelle 24 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die man aufgrund der Lage des Gleichgewichts unmittelbar mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnen kann. Die Auswertung erfolgte mit der "least-square-Metode". Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 24: Kinetische Daten der Umlagerung 65 ⇌ 66

T (°C)	10^5 $k_{65,66}$ (s^{-1})
173,41	0,2819 ±0,0004
187,98	0,9465 ±0,0004
203,67	3,1057 ±0,0016
223,01	12,966 ±0,0008
236,77	34,073 ±0,0012

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

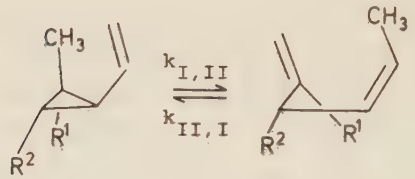
(s. Abb.39,S.192), die wiederum nach der "least-square-Methode" ausgewertet wurde, läßt sich die Arrhenius-Gleichung für die Umlagerung $\underline{\underline{65}} \rightleftharpoons \underline{\underline{66}}$ aufstellen

$$k_{\underline{\underline{65}},\underline{\underline{66}}} = 1{,}49 \cdot 10^{11} \exp[-(34{,}18 \pm 0{,}21)\,\text{kcal/mol/RT}]\ \ s^{-1}$$

Aus der "thermodynamischen" Behandlung der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeit erhält man für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ = 33,23 kcal/mol, für die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ = -10,35 e.u. und für die Gibbs-Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ = 38,18 kcal/mol bei T_m = 205,1°C.

2.2.7. Diskussion der Ergebnisse

I II



3	4	$R^1 = R^2 = H$
63	64	$R^1 = COOCH_3$; $R^2 = H$
65	66	$R^1 = H$; $R^2 = COOCH_3$

Die kinetischen Parameter der 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Kinetische Parameter der Umlagerung I ⇌ II

I ⇌ II	Tm (°C)	E_A (kcal/mol)	$\Delta H^{\neq}_{Tm}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\neq}_{Tm}$ e.u.	$\Delta G^{\neq}_{Tm}$ (kcal/mol)
3 ⇌ 4	180,45	31,1	30,2	- 9,4	34,46
63 ⇌ 64	176,54	30,14	29,25	-10,99	34,19
65 ⇌ 66	205,09	34,18	33,23	-10,35	38,18

Das in der Einleitung vorgestellte Postulat von Hoffmann[36] und Günther[37], daß eine Substitution durch Elektronen-Akzeptoren die gegenüberliegende Bindung im Cyclopropanring stabilisiert und die anliegende Bindung destabilisiert wird, scheint durch unsere kinetischen Messungen bestätigt zu werden. Die Ringöffnung in 63, in dem die anliegende Bindung bei der Homo-

dienylwasserstoffverschiebung gelöst wird, ist um einen Betrag von 4,0 kcal/mol geringer als der in 65, in dem die dem π-Akzeptor gegenüberliegende Bindung gebrochen wird. Die Aktivierungsenergie der Umlagerung 63 ⇌ 64 ist allerdings nur unwesentlich geringer als die in dem von König[3] vermessenen Stammsystem 3 ⇌ 4.

Aus den in Tabelle 25 zusammengestellten thermodynamischen Parametern kann man entnehmen, daß das Gleichgewicht 65 ⇌ 66 gegenüber dem der Stammverbindung 3 ⇌ 4 zur Cyclopropanseite verschoben wird. Für den Estereffekt läßt sich durch die Verschiebung des Gleichgewichts ein Wert von 3,1 kcal/mol ableiten.

Wie schon erwähnt, wurde ein solcher Effekt der Estergruppe auch im Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht beobachtet. Da jedoch die Norcaradien-Gleichgewichtskonzentration von 86 unterhalb der spektroskopischen Nachweisgrenze liegt, läßt sich in diesem Fall über die Größe des Effekts [+)] keine Aussage machen.

Der hier diskutierte Effekt der Estergruppe auf Gleichgewichte, bei denen die Esterfunktion einmal an einem sp^3-Kohlenstoff

---

[+)] Die Größenordnung des Effekts in beiden Systemen 86 ⇌ 87 und 88 ⇌ 89 dürfte jedoch übereinstimmen. Geht man für das Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht 86 ⇌ 87 von $\Delta G \approx -4$ kcal/mol[60] und 88 ⇌ 89 von $\Delta G = -0{,}35$ kcal/mol aus, dann kann für den Estereffekt im Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht ein Wert von ca. 3,6 kcal/mol abgeschätzt werden.

86 ⇌ 87 R = H

88 ⇌ 89 R = $COOCH_3$ -120°: $K=\frac{[89]_{\infty}}{[88]_{\infty}}=\frac{7}{2}$

und einandermal an einem Cyclopropan-Kohlenstoff gebunden ist, wurde von Hoffmann[36] und Günther[37] mit der konjugativen Wechselwirkung zwischen π-Akzeptor und dem Cyclopropanring erklärt.

Überraschend ist das Frgebnis des Vergleichs zwischen den Umlagerung 63 ⇌ 64 und 3 ⇌ 4. Auch in diesem Fall erbringt die Estersubstitution eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Cyclopropanseite, die jedoch geringer als im Gleichgewicht 65 ⇌ 66 ist. In diesem Fall kann die Esterfunktion in beiden Gleichgewichtspartnern eine konjugative Wechselwirkung ausüben, zum einen auf ein sp^2-Zentrum, zum anderen wieder auf den Cyclopropanring. Die Größe des Effekts läßt sich vielleicht ganz gut illustrieren, wenn man die experimentellen $\Delta\Delta G$-Werte mit den $\Delta\Delta H^{\circ}$-Werten vergleicht, die mit Hilfe der Inkrement-Tafeln nach Benson[12] berechnet wurden. Hierbei wurde der konjugative Effekt der Estergruppe mit der Doppelbindung durch das entsprechende Inkrement mit berücksichtigt, während der Estereffekt auf den Cyclopropanring natürlich unberücksichtigt bleibt. Dieser Vergleich ist nur dann sinnvoll, wenn alle Reaktionen eine gleiche Reaktionsentropie be-

sitzen. Diese Bedingung dürfte für die sehr ähnlichen Wasserstoffverschiebungen erfüllt sein.

Tabelle 26: Experimentelle und berechnete thermodynamische Parameter von 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebungen

Reaktion	$K_{255°C}$	$\Delta\Delta G^{\neq}_{255°C}$	$\Delta\Delta H_{25°C}$
$\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$		7,43	6,40
$\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$	0,2 : 99,8 [a]	6,52	7,69
	0,37 : 99,63 [b]	5,85	
$\underline{\underline{65}} \rightleftharpoons \underline{\underline{66}}$	1,58 : 98,42	4,34	6,24

a) berechnet aus k_D

b) berechnet aus dem Gleichgewichtsverhältnis

Die berechneten Werte zeigen deutlich, daß ohne Berücksichtigung des Estereffekts auf den Cyclopropanring das Gleichgewicht im Fall von $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$ zur Dienseite verschoben werden sollte. Dagegen sollte der Einfluß der Estergruppe auf die Lage des Gleichgewichts $\underline{\underline{65}} \rightleftharpoons \underline{\underline{66}}$ erwartungsgemäß nur gering sein.

Zusammenfassend kann man aus unseren Experimenten folgende Reihenfolge des konjugativen Effekts der Estergruppe angeben:

$$\text{Cyclopropan} > sp^2 > sp^3$$

Inwieweit diese Reihenfolge auf andere π-Akzeptoren, wie z.B. die Nitrilgruppe oder Aldehydgruppe, übertragbar ist, ist fraglich. Experimentell gesichert ist bisher nur die Reihenfolge

$$\text{Cyclopropan} > sp^3$$

die u.a. an Beispielen von Norcaradien-Cycloheptatrien-Systemen[32,33,34] und am Semibullvalen[61] aufgezeigt wurde.

Für den Vergleich

Cyclopropan - sp^2

liegen unseres Wissens keine weiteren experimentellen Daten vor.

Für die Umlagerung $\underline{\underline{65}} \rightarrow \underline{\underline{66}}$ läßt sich die erhöhte Aktivierungsenergie weitgehend durch die Absenkung der Grundzustandsenthalpie von $\underline{\underline{65}}$ erklären, die durch Konjugation der Estergruppe mit dem Cyclopropanring zurückzuführen ist. Für die postulierte spezifische Stärkung der der Estergruppe gegenüberliegenden Bindung verbleibt in diesem Fall nur ca. 1 kcal/mol.

Im Fall der Umlagerung $\underline{\underline{63}} \rightarrow \underline{\underline{64}}$ wird offensichtlich sowohl die Grundzustands- als auch Aktivierungsenthalpie durch den Einfluß der Esterfunktion erniedrigt, so daß sich diese beiden Effekte nahezu kompensieren. Die Aktivierungsenthalpien der Umlagerungen $\underline{3} \rightleftharpoons \underline{4}$ und $\underline{\underline{63}} \rightleftharpoons \underline{\underline{64}}$ sind daher faktisch gleich.

2.3. Die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung im cis-1-Methyl-2-vinyloxiran

2.3.1. Einführung in die Problematik

In den vorangestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß ein π-Akzeptor-Substituent wie die Estergruppe sowohl die Umlagerungsgeschwindigkeit als auch die Gleichgewichtslage der wechselseitigen 1,5-Wasserstoffverschiebung im System cis-1-Methyl-2-vinylcyclpropan (3) ⇌ cis-1,4-Hexadien (4) beeinflußt. Diese Effekte wurden mit der von Hoffmann[36] und Günther[37] postulierten Wechselwirkung von π-Akzeptor mit dem Cyclopropanring erklärt. Eine ähnliche Wechselwirkung hat Günther[37] auch im Oxiranring angenommen, um die überraschende Lage des valenztautomeren Gleichgewichts von Benzoloxid 90 und Oxepin 91 zu erklären, das gegenüber dem Norcaradien-Cycloheptatrien-Gleichgewicht zur Benzoloxidseite verschoben ist[62].

90 91

Durch einen ähnlichen Effekt kann auch die Lage des Gleichgewichts im sym-Oxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien-System 92, 93 beeinflußt sein. Auch in diesem valenztautomeren System ist das Gleichgewicht im Vergleich zum Stammsystem auf die "Epoxid-

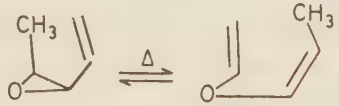
Seite" verschoben[63].

$$K = \frac{[92]_\infty}{[93]_\infty} = 4{,}12 \quad (30^\circ$$

$$G^{\ddagger}_{165^\circ} \approx 17 \text{ kcal/m}$$

92 93

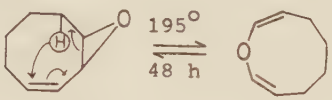
Wenn im Oxiranring ein solcher Effekt auftritt, dann sollte er sich auch auf die Homodienylwasserstoffverschiebung im cis-1-Methyl-2-vinyloxiran 8 ⇌ cis-Propenylvinylether 9 auswirken. Man erwartet eine substantielle Gleichgewichtskonzentration des Oxirans 8.



8 9

Bisher ist zu der Wasserstoffverschiebung im-Alkylvinyloxiran-System nur wenig bekannt. Crandall und Mitarbeiter[64] erhielten bei der Thermolyse des bicyclischen Oxirans 94 (T = 195°C) u.a. den wasserstoffverschobenen, monocyclischen Dienolether 95. Durch Thermolyse des isolierten Produkts 95 unter denselben Bedingungen konnten die Autoren demonstrieren, daß die Wasserstoffverschiebung tatsächlich reversibel ist. Der Bicyclus 94 wurde zu 14% zurückgebildet. Dieser Versuch ist allerdings im Hinblick auf das oben angesprochene Problem nur wenig aussagekräftig, da sowohl Edukt 94 als auch Produkt 95 jeweils über

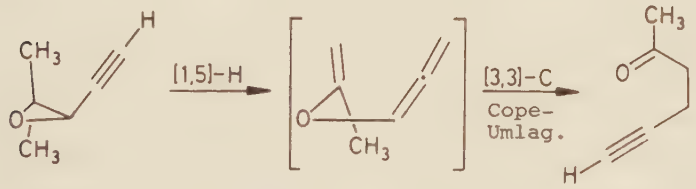
einen mittleren Ring verfügen, in dem die Spannungsverhältnisse nur schwer abzuschätzen sind.



94 95

Als weiteres Beispiel ist uns nur eine interessante präparative Anwendung dieser Wasserstoffverschiebung bekannt, die von Karpf und Dreiding[65] stammt und im Schema 21 gezeigt wird.

Schema 21:



96 97

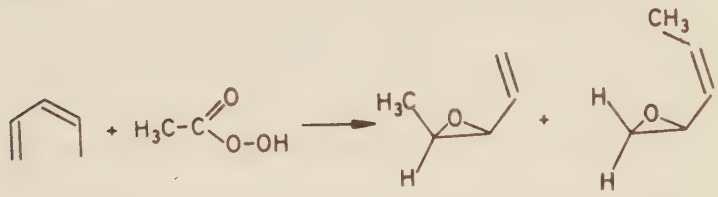
Die Synthese des Stammsystems cis-1-Methyl-2-vinyloxiran 8 wurde schon von Pudovik und Mitarbeiter[66] durchgeführt. Allerdings erhielten die Autoren bei der Reaktion von cis-1,3-Pentadien mit Acetylperoxid nach sehr langen Reaktionszeiten (10 Tage) ein Gemisch aus 8 und dem zweiten Epoxidierungsprodukt Propenyloxiran (Verhältnis: 59 : 41). Die reaktiven Eigenschaften von 8 sind dagegen unseres Wissens noch unbekannt. Im Folgenden werden die Synthese - auf einem alternativen

Reaktionsweg mit erhöhter Regioselektivität und kurzen Reaktionszeiten - sowie die Thermolyse von 8 beschrieben.

2.3.2. Synthese von 1-Methyl-2-vinyloxiran 8

Durch Reaktion von cis-1,3-Pentadien mit Peressigsäure bei 0°C und Natriumacetat als Puffer erhielt man in 68 proz. Ausbeute die beiden Epoxidierungsprodukte 8 und 98, deren Verhältnis gaschromatographisch zu 90% 8 und 10% 98 bestimmt wurde.

Schema 22:



8 98

Die beiden Isomere wurden durch präparative GC getrennt. Ihre Unterscheidung konnte aufgrund der unterschiedlichen Multiplizität ihrer Methylsignale im 60 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum getroffen werden. Während das Signal für die Methylgruppe in 8 durch Kopplung mit 1-H zum Dublett aufgespalten wird (J = 5,0 Hz), erscheint die Methylgruppe im Spektrum von 98 als Dublett von Dubletts durch Kopplung mit den beiden vinylischen Wasserstoffen (J = 7 Hz; 1,9 Hz). Eine eindeutige strukturelle und stereochemische Zuordnung von 8 wurde mit Hilfe des 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrums getroffen, dessen Daten in Tabelle 27 aufgeführt sind.

Durch Doppelresonanzexperimente konnten die Signale der ein-

Tabelle 27: ^{1}H-NMR-Daten von 8 (250 MHz, C_6D_6, TMS); 99 (80 MHz, $CDCl_3$, TMS)

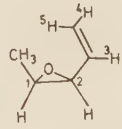
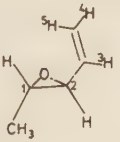
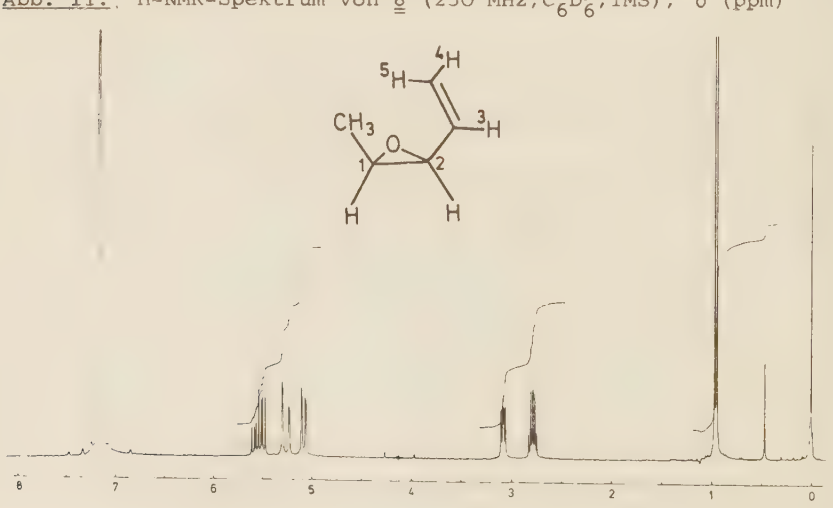
	Chem. Versch. δ (ppm)				
	CH_3	1-H	2-H	^{3}H	^{4}H, ^{5}H
 8	0,96 (d)	2,78 (m)	3,07 (dd)	5,48 (m)	5,13 (dd)
 99	0,95 (d)	2,40 - 2,83 (m)		4,85 - 5,70 (m)	

Abb. 11: ^{1}H-NMR-Spektrum von 8 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



zelnen Protonen zweifelsfrei zugeordnet werden. Bei Bestrahlung des Methylsignals von 8 bei δ = 0,96 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld vereinfacht sich das Signal für 1-H zum Dublett mit einer Kopplungskonstante von ^3J_c = 4,6 Hz, die einer Kopplung von zwei vicinalen, cis-zueinanderstehenden Wasserstoffen im Oxiranring entspricht[16], so daß in diesem Fall 8 cis-konfiguriert ist.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum des durch entsprechende Umsetzung von trans-1,3-Pentadien mit Peressigsäure gewonnenen trans-1-Methyl-2-vinyloxiran 99 [+], dessen Daten mit in Tabelle 27 aufgeführt sind, beträgt die Kopplungskonstante der vicinalen, trans-zueinanderstehenden Oxiranprotonen erwartungsgemäß ^3J_t = 2,3 Hz. Die aus den Doppelresonanzexperimenten bestimmten übrigen Kopplungskonstanten sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

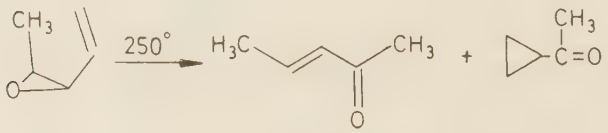
Tabelle 28: Kopplungskonstanten von 8 und 99 (Hz)

	$^3J_{;1H,2H}$	$^3J_{CH_3,1H}$	$^3J_{2H,^3H}$	$^3J_{^3H,^4H}$	$^2J_{^4H,^5H}$
8	4,6	5,3	5,6	10,0	21,3
99	2,3	5,1	6,3	--	--

[+]) K. Pohl, Vertiefungspraktikum, Bochum 1981

2.3.3. Thermolyse von 8

Die Thermolyse von 8 war anfangs mit mehreren Problemen behaftet. Bis zu einer Temperatur von 200°C war das Epoxid 8 auch nach längeren Thermolysezeiten (30 h) relativ stabil. Es ließ sich gaschromatographisch kein neues Produkt nachweisen. Bei Temperaturen um 250°C beobachtete man bei der Thermolyse von 8 (in evakuierten Glasampullen mit Pentan als Stoßgas) hauptsächlich vier Produkte, von denen anhand der Spektren das Hauptprodukt (20%) als trans-2-Penten-4-on 100 und ein Nebenprodukt (5%) als Acetylcyclopropan 101 identifiziert werden konnten. Das erwartete Produkt der Wasserstoffverschiebung, der cis-Propenylvinylether 9 ließ sich unter diesen Bedingungen gaschromatographisch nicht nachweisen. 9 könnte allerdings als C_5-Ether im GC eine ähnliche Retentionszeit wie das beigemischte, im Überschuß vorhandene Pentan besitzen. 100 und 101 dürften die Produkte einer möglicherweise Säure-katalysierten Umlagerung von 8 sein, die an der Glasoberfläche stattfindet. Beimischungen von Triethylamin, die eine Säure-Katalyse ausschließen sollten, hatten nur begrenzten Erfolg. Auch unter diesen Bedingungen wurde 100 in der



8 100 101

mäßigen Ausbeute von 25% als einziges Produkt isoliert. Der übrige Teil des Startmaterials war offensichtlich während der Thermolyse polymerisiert.

Erst bei der Verwendung von p-Xylol als Stoßgas und der Beimischung von Pyridin zur Verhinderung der katalytisch induzierten Nebenreaktionen zum Thermolysegemisch, wurde nur noch die Bildung eines einzigen Produkts beobachtet. Außerdem konnte die Produktausbeute auf über 80% gesteigert werden.

Zur Isolierung dieses neu entstandenen Produkts wurde die Thermolyse von 8 im präparativen Maßstab durchgeführt (Einwaage: 0,4 g 8 und 0,4 ml Pyridin in 2 ml p-Xylol; 252,0°C; 18 Stdn.). Nach der GC-Analyse bestand der flüchtige Anteil aus einem Gemisch von vier Produkten im Verhältnis 25 : 69 : 4 : 2. Mit Hilfe von o-Xylol als internem Standard wurde festgestellt, daß dieser Anteil noch 85% des eingesetzten Startmaterials ausmachte. Das 25%-Produkt erwies sich als das Edukt 8. Die zwei Nebenprodukte, die insgesamt nur 6% darstellten, wurden nicht isoliert. Das Hauptprodukt (69%) wurde gaschromatographisch abgetrennt und strukturell durch die Spektren als cis-1-Propenylvinylether 9 identifiziert. Besonders charakteristisch war wiederum das 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum, dessen Daten in Tabelle 29 zusammengefaßt sind.

Durch Doppelresonanzexperimente konnte eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den einzelnen Wasserstoffen getroffen werden. Bei Entkopplung des Methylsignals vereinfachte sich das Signal für 2-H zum Dublett mit einer für diese Verbindungsklasse üblichen[16] kleinen Kopplungskonstanten von

Tabelle 29: ^{1}H-NMR-Daten von 9 (250 MHz, C_6D_6, TMS)

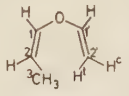
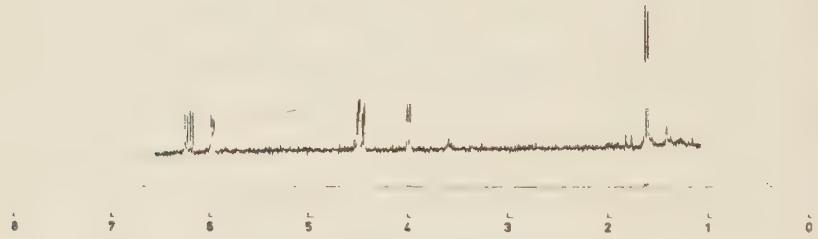
9	Chem. Versch. δ (ppm)					
	CH_3	2-H	1-H	1'-H	2'-H^c	2'-H^t
	1,60 (dd)	4,45 (m)	5,95 (dd)	6,19 (dd)	3,98 (dd)	4,45 (m)

Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektrum von 9 (250 MHz, C_6D_6, TMS), δ (ppm)



^3J = 6,1 Hz für die vinylischen, cis-zueinanderstehenden Wasserstoffe 1-H, 2-H. Bei Bestrahlung des Multipletts bei δ = 4,45 ppm mit einem zweiten R.F.-Feld erhält man für die Methylgruppe ein Singulett und das dem Wasserstoff 1-H zugeordnete Dublett von Dubletts vereinfacht sich gleichfalls zum Singulett. Außerdem erscheint für 2'-H^c ein Dublett (J = 5,5 Hz) durch Kopplung mit dem vinylischen, cis-ständigen Wasserstoff 1'-H. Aus diesen Daten geht eindeutig hervor, daß das entkoppelte Signal zu den Protonen 2-H und 2'-H^t ge-

hört. Die aus dem Spektrum entnommenen und durch die Doppelresonanzexperimente ermittelten Kopplungskonstanten (Tabelle 30) weisen eindeutig auf die angenommene cis-Konfiguration des Propenylvinylethers 9 hin.

Tabelle 30: Kopplungskonstanten im ^{1}H-NMR-Spektrum von 9

	$^3J_{1H,2H}$	$^3J_{2H,CH_3}$	$^J_{1H,CH_3}$	$^3J_{1'H,2'H^c}$	$^3J_{1'H,2'H^t}$
9	6,1	7,0	1,8	5,5	14,0

8 9

Die Thermolyse zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Umlagerung 8 ⇌ 9 wurde nach einer im experimentellen Teil (Kap. 4.5.) ausführlich beschriebenen Methode in sorgfältig konditionierten 25 ml Glasampullen durchgeführt. Diese wurden mit 40 µl einer Lösung aus 0,1 g 8 und 0,15 ml Pyridin in 2 ml p-Xylol gefüllt, nach Entgasen unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen und in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 257,75°C thermolysiert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurde jeweils eine Ampulle aus dem Ofen genommen, abgeschreckt und sofort gaschromatographisch auf einer Glaskapillarsäule (42 m Marlophen 814) analysiert.

Innerhalb der GC-Nachweisgrenze (0,1%) war die Um-

lagerung von 8 in 9 vollständig. Der gaschromatographisch abgetrennte Propenylvinylether 9 wurde erneut unter denselben Bedingungen wie 8 (in Pyridin, p-Xylol; 280°C; 36 Stdn.) thermolysiert. 8 war als Reaktionsprodukt nicht nachzuweisen. Gegen o-Xylol als internem Standard wurde gaschromatographisch ermittelt, daß der Anteil der flüchtigen Produkte nach den Thermolysen zwischen 92% und 75% des eingesetzten Edukukts 8 lag.

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 8, die gaschromatographisch durch Integration der gemessenen Peakflächen verfolgt wurde, ergibt sich die spezifische Geschwindigkeitskonstante bei 257,5°C zu

$$k_{8,9} = (2,17 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \quad (s^{-1})$$

Die Auswertung erfolgte nach dem kinetischen Ansatz für irreversible Reaktionen erster Ordnung mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung.

Die aus der Geschwindigkeitskonstanten bestimmte freie Gibbs-Aktivierungsenergie bei T = 257,5°C hat dann den Wert

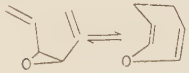
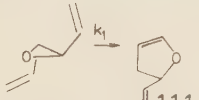
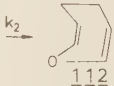
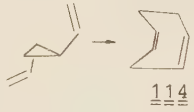
$$\Delta G^{\neq} = 43,04 \pm 0,04 \quad (kcal/mol)$$

2.3.4. Diskussion der Ergebnisse

Die gegenüber dem carbocyclischen Pendant Norcaradien ⇌ Cycloheptatrien beobachtet Verschiebung des Gleichgewichts Benzoloxid 90 ⇌ Oxepin 91 zur Benzoloxidseite findet man bei der Homodienylwasserstoffverschiebung nicht wieder. Offensichtlich beruht der im Benzoloxid ⇌ Oxepin-Gleichgewicht beobachtete Effekt nicht auf der eingangs diskutierten konjugativen Wechselwirkung im Benzoloxid, sondern ist im Oxepin zu suchen. Spekulativ könnte man daran denken, daß das Oxepin als cyclisches 8π -Elektronensystem trotz der nicht planaren Geometrie eine antiaromatische Destabilisierung erfährt, die die Gleichgewichtsverschiebung bewirkt.
Im Gegensatz zur Gleichgewichtslage tritt in der Geschwindigkeit der Homodienylwasserstoffverschiebung eine große Änderung ein, wenn man vom Cyclopropan 3 zum Oxiran 8 übergeht.

Ähnlich große Effekte beobachtet man auch bei dem Vergleich anderer Umlagerungsreaktionen der sich jeweils entsprechenden Cyclopropan- und Oxiranderivate. In Tabelle 31 sind einige Beispiele zusammengestellt.
Die Umlagerungen von trans-Divinyloxiran 110 und -cyclopropan 113 sind im Gegensatz zu den übrigen Reaktionen zweistufige Prozesse, bei denen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt jeweils die C-C-Bindung gebrochen werden muß. Die Differenz der Aktivierungsparameter dieser beiden Ringöffnungsreaktionen ist wesentlich geringer. Diese Tatsache erlaubt eine Erklärung für die unterschiedlichen Aktivierungsparameter der

Tabelle 31: Vergleich der Geschwindigkeiten von Umlagerungen sich entsprechender Cyclopropan- und Oxiranderivate

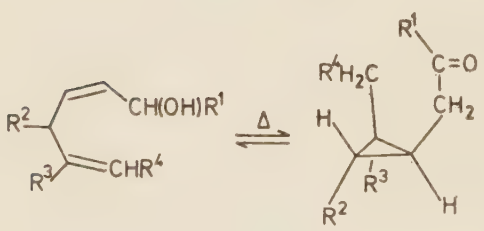
Reaktion	T (^{o}C)	k (s^{-1})	$\Delta G^{\neq}$ (kcal/mol)	E_A (kcal/mol)	lg A	Ref.
	257,5	$2,2\ 10^{-5}$	43,04			d.A.
	257,5	$1,4\ 10^{-2}$	36,17	31,1	10,95	3
	12,0	$2,1\ 10^{-9}$	28,0	24,6	10,4	62a
	12,0	$1,2\ 10^{-8}$	27,03	23,4	9,99	67
	5,0	$2,4\ 10^{-4}$	20,84			68a
	12,0	$6,8\ 10^{-4}$	20,80			68b
	12,0	$5,0\ 10^{-4}$	20,92			68c
	30,0	$2,3\ 10^{-4}$	22,79	22,8	12,81	69
	30,0	42,4	15,49	12,45	11,5	70
 110 111	150,0			36,0	12,74	71
	160,0	$5,5\ 10^{-6}$	36,10			71
 112	150,0			37,7	13,17	71
 114 113	160,0	$6,1\ 10^{-5}$	34,03	34,3	13,1	72

übrigen, in Tabelle 31 aufgeführten, Cyclopropan- und Oxiran-Systeme. Da diese Ringöffnungen alle konzertiert ablaufen, die in jedem Fall eine disrotatorische Öffnung des Cyclopropan- bzw. Oxiranringes verlangen, kann man sich vorstellen, daß der Oxiranring versucht, sich dieser disrotatorischen Ringöffnung zu widersetzen. Denn in diesem Fall wird in Bezug auf den Oxiranring ein antiaromatischer Übergangszustand durchlaufen. Die konzertierte Ringöffnung des Oxirans ist analog zum Aziridinsystem ein konrotativer Prozeß.
Diese Ausführungen machen den höheren Energieinhalt der Oxiransystem in diesen Beispielen verständlich.

3. Zusammenfassung

Zur Untersuchung der "Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung" wurden die cis-1,4-Hexadienole 29a-e dargestellt. Ihre Synthese erfolgte analog der bekannten Vorschrift für 29a, ausgehend von Propagylalkohol und den entsprechend substituierten Alkylhalogeniden (Tabelle 1, S. 10) in zwei Stufen durch basische, mit Cu^+-katalysierte C-C-Verknüpfung und anschließende selektive katalytische cis-Hydrierung der C-C-Dreifachbindung mit Lindlar-Katalysator.

Die Thermolyse von 29a-e in der Gasphase führte bei Temperaturen um 260°C nur zu den luftempfindlichen Aldehyden 31a-e, bzw. dem Keton 31d in Ausbeuten zwischen 75 und 90%. Nicht isolierte Nebenprodukte wurden unter diesen Bedingungen nur in einem geringen Ausmaß (< 3%) gebildet.



	R^1	R^2	R^3	R^4
a	H	H	H	H
b	H	CH_3	H	H
c	H	H	CH_3	H
d	CH_3	H	H	H
e	H	CH_3	H	CH_3

29 31

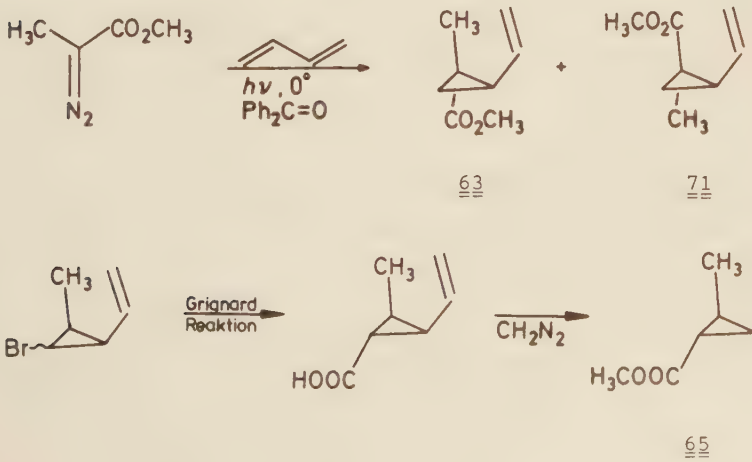
Die strukturelle und stereochemische Zuordnung geht hauptsächlich aus den 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren der isolierten Produkte 31a-e. Besonders charakteristisch sind hier die Kopplungskon-

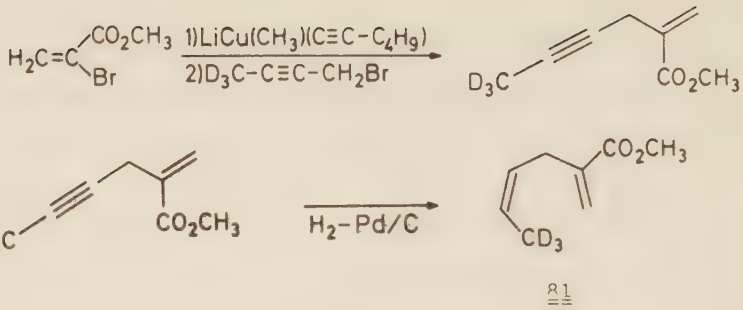
stanten ^3J_c = 8,2 -8,7 Hz und ^3J_t = 4,4 - 4,8 Hz der vicinalen, cis- bzw. trans-zueinanderstehenden Cyclopropanwasserstoffe, die mit Hilfe von Doppelresonanzexperimenten ermittelt wurden. Die cis-Stellung der nach der Reaktion entstandenen Substituenten an C-1 und C-2 wurde außerdem auf unabhängigem Weg durch Überführung von 31a in das bekannte cis-1-Methyl-2-vinylcyclopropan 3 nachgewiesen.

Da die Aldehyde beim Stehen an der Luft leicht Hydroperoxide bilden und zudem polymerisieren wurde durch Umsetzung von 31a mit Ag_2O die luftstabile cis-(2-Methylcyclopropyl)essigsäure dargestellt.

Zur Untersuchung des Estereinflusses auf die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung wurden die Cyclopropanester 63 und 65, sowie das spezifisch deuterierte Hexadien 81 gemäß Schema 23 dargestellt.

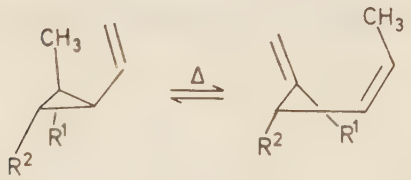
Schema 23:





81

Die Thermolysen von 63 und 65 führten zu den offenkettigen Hexadienen 64 und 66. Es war jedoch möglich, eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichts auf die Cyclopropanseite gegenüber zum Stammsystem 3 ⇌ 4 festzustellen (c_g (63) = 0,32%; c_g (65) = 1,58%).



3	4	$R^1 = R^2 = H$
63	64	$R^1 = COOCH_3$; $R^2 = H$
65	66	$R^1 = H$; $R^2 = COOCH$

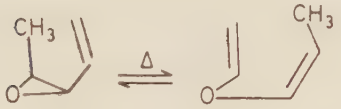
Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten konnte durch folgende Arrhenius-Gleichungen beschrieben werden:

$$k_{63,64} = 1{,}01 \cdot 10^{11} \exp[-(30{,}143 \pm 0{,}02)\,\text{kcal/mol}\ /RT]\ s^{-1}$$

$$k_{65,66} = 1{,}49 \cdot 10^{11} \exp[-(34{,}179 \pm 0{,}21)\,\text{kcal/mol}\ /RT]\ s^{-1}$$

Durch Thermolyse von 81 war es möglich, durch die Bestimmung von k_D, die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion 64 → 63 zu ermitteln, die auf anderem Weg nicht zugänglich ist.

Schließlich gelang es uns, im cis-1-Methyl-2-vinyloxiran 8 die 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung zu beobachten und bei einer Temperatur von 257,5°C die freie Gibbs-Aktivierungsenergie zu bestimmen.



8 9

$\Delta G^{\neq}$ = 43,04 kcal/mol

Experimenteller Teil

4. Geräte und Betriebsbedingungen

4.1. ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Geräte: Hochauflösungsspektrometer Varian A-60-D, NV-14, Bruker WP-80 und WM-250

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard angegeben. Die Lösungsmittel sind jeweils aufgeführt. Für die Charakterisierung der Struktur von ^{1}H-NMR-Signalen wurden folgende Symbole verwendet: s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; q: Quartett; dd: Dublett von Dubletts; m: Multiplett

4.2. Infrarotspektroskopie (IR)

Geräte: Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 325, 225

Die Flüssigkeiten wurden entweder in reiner Form als Film (neat) in einer entsprechenden Küvette (Schichtdicke: 0,01 mm) oder in Lösung (Schichtdicke: 0,1 mm) in Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) bei Raumtemperatur aufgenommen.

4.3. Massenspektrometrie

Gerät: CH - 5 MAT Varian

Die Aufnahme der Spektren wurde mit einer Energie von 70 eV vorgenommen.

4.4. Gaschromatographie

Analytische Gaschromatographie:

Geräte: Perkin-Elmer F - 20 und F - 22

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Trägergas: Stickstoff (F-22), Helium (F-20), Eingangsdruck 0,8 - 1,8 kp/cm^2

Durchfluß: (F-22): 1 ml/min, Teilerverhältnis ca. 1 : 150; Nebenfluß: ca. 150 ml/min

(F-20): 1 ml/min, Teilerverhältnis ca. 1 : 60 Nebenfluß: ca. 60 ml/min

Säulen: Glaskapillarsäulen ø = 0,28 mm

40 m Marlophen 814

32 m Marlophen 814

45 m Siliconöl (OV 101)

Präparative Gaschromatographie:

Gerät: Varian 90 - P

Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Trägergas: Helium

Durchfluß: 80 - 150 ml/min

Nebenfluß: 10 ml/min

Säulen: gepackte Stahlsäulen ø = 1/4 Zoll

4 m 10% TCEP auf Kieselgur

4 m 5% Apiezon auf Chromosorp P

2 m 25% QF - 1 auf Varaport 30

2 m 10% QF - 1 auf Chromosorp P

2 m 5% DEGS auf Chromosorp P

5 m 20% OV 25 auf Chromosorp P

2 m 20% DEGS auf Chromosorp P (ø = 3/8 Zoll)

gepackte Glassäulen ø = 1o mm

4 m 10% Carbowax/KOH auf Chromosorp P

Auswertung der Gaschromatogramme:
Die angegebenen Retentionszeiten sind gemessen vom Zeitpunkt der Einspritzung bis zum Beginn der Registrierung durch den Detektor. Für die quantitative Analyse der Chromatogramme stand der elektronische Integrator Perkin-Elmer M-3 zur Verfügung.

4.5. Thermolysen

4.5.1. im 20 l-Kolben[73)]

Apparatur: Die kinetischen Messungen erfolgten in der Gasphase in einem durch einen Lufthermostaten beheizten 20 l Pyrex-Kolben mit einer Temperaturkonstanz besser als 0,1°C. Die Temperaturmessung wurde mit einem im Mittelpunkt des Kolbens fixierten Pt-100 Widerstand (Typ: Gsg 1010, Fa. Heraeus, 6450 Hanau) und einem Temperaturmeßgerät (Typ: P-419-Pt, 100-4L-A, Fa. PME-Paskovsky, 6456 Langenselbold) vorgenommen, dessen Zuverlässigkeit routinemäßig mit einem Präzisions-Temperaturmeßgerät (Typ: S 1223 mit Pt-100 Fühler 5.231.311.6, Fa. Burster, 7562 Gernsbach) überprüft wurde.
er Druck im Reaktionskolben wurde mit einem Baratron (Typ: 221

AHS-D-10, Fa. MKS Instruments, 8000 München) bestimmt. Alle Ventile hatten eine Leckrate $< 10^{-5}$ liter/s. Die Probeneingabe erfolgte durch direktes Einspritzen in den auf 10^{-5} Torr evakuierten Reaktionskolben, die Probenentnahme und Analyse mit Hilfe eines GC (Typ: F-22, Fa. Perkin-Elmer), der nach der von Moffat[73] beschriebenen Methode direkt mit dem Reaktionskolben verbunden war. Die Integration der GC-Signale erfolgte mit einem "Minigrator" (Spektra-Physics). Alle außerhalb des Reaktionskolbens befindlichen Leitungen konnten bis 150°C beheizt werden.

Verfahrensweise: In den evakuierten und thermostatisierten Reaktionskolben werden ca. 0,2 ml einer 0,5 M Lösung des Substats in Pentan, dem ein geeigneter Standard zugesetzt wurde, injiziert. Der resultierende Druck liegt bei 2 - 3 Torr. Der Reaktionsverlauf wird dann über mindestens vier Halbwertszeiten verfolgt, wobei zwischen 10 und 15 Meßpunkte herangezogen werden. Bei nichtkatalysierten homogenen Gasphasenreaktionen besitzen die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten eine Streubreite (least-square-Fehler) von weniger als 0,2%.

4.5.2. in Glasampullen

Die für die Thermolysen verwendeten 25 ml Ampullen wurden vor dem Einfüllen der Substanz über Nacht mit Triethylamin entsäuert, jeweils zweimal mit Wasser und Aceton gespült, anschließend bei 120°C getrocknet und im Exsikkator abgekühlt. Die Substanz wurde mit einer Spritze eingefüllt, die Ampulle

mit einer Vakuumlinie verbunden und die Probe in einem Trokkeneis/Aceton-Kühlbad eingefroren. Es wurde Vakuum gezogen, mit Argon gespült, abgesperrt, entgast, erneut gekühlt, weitere zweimal mit Argon gespült, auf Hochvakuum evakuiert (p = 0,01 Torr) und abgeschmolzen. Die Thermolyse erfolgte in einem Heißluftthermostaten (GC-Ofenraum), der eine Temperaturkonstanz von $\pm 0,2^{\circ}C$ besaß. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Präzisions-Temperaturmeßgerät (Typ: S 1223 mit Pt-100 Fühler) in der Mitte des Ofenraums. Die Ablesegenauigkeit betrug $0,01^{\circ}C$.
Nach dem Herausnehmen aus dem Thermolyseofen wurden die Ampullen sofort in flüssigem Stickstoff abgekühlt, nach Wiederauftauen der Probe geöffnet und unverzüglich in einen analytischen Gaschromatographen eingespritzt.

Herrn Ing.grad. R. Breuckmann sei für die Hilfe bei den kinetischen Messungen und der Anfertigung verschiedener GC-Säulen gedankt.

Herrn Dr. F. Scheidt danke ich für die Anfertigung und die Justierung der GC-Glaskapillarsäulen.

Herrn Dr. W. Dietrich mit seinen Mitarbeiterinnen möchte ich für die Aufnahme der 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektren danken.

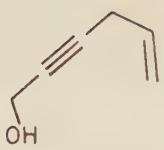
Herrn Dr. D. Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren gedankt.

Mein besonderer Dank für anregende und hilfreiche Diskussionen gilt:
Herrn Priv.Doz. Dr. E.K.G. Schmidt, Herrn Dr. G. Erker, Herrn Dr. F. Adamsky, Herrn Dr. F. Rosenfeldt, Herrn Dipl. Chem. B. Muskulus, Herrn. Dipl. Chem. K. Kropp sowie allen anderen Kollegen von der 3. Etage für die gute Zusammenarbeit und für Freundschaft und Spaß, die die Arbeit mit sich brachte.

Besonders danken für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit möchte ich
Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner.

5. Synthesen und Thermolysen

5.1.1. 1-Hexen-4-in-6-ol 35a[13)]



In einem 1 l-Dreihalskolben mit zwei Tropftrichtern, Rückflußkühler, Rührer und einer Glaselektrode zur pH-Wert-Messung wurde in einer Argonatmospäre die Katalysatormischung bestehend aus 75 ml ges. Natriumchlorid-Lösung und 8 g (0,08 mol) Kupfer(I)chlorid vorgelegt. Darauf wurden 53 g (0,91 mol) Propargylalkohol 32 zugegeben und die Mischung auf 80°C erhitzt. Dann bringt man mit ca. 20 proz. Natronlauge aus einem Tropftrichter auf pH = 7,5. Dabei bildet sich die grün-gelb gefärbte Kupfer(I)-Verbindung des Alkohols. Anschließend gibt man aus dem anderen Tropftrichter 61,2 g (0,8 mol) Allylchlorid 34a zu der Mischung und hält durch gleichzeitiges Zutropfen der Natronlauge den pH-Wert auf ca. 7,5. Der Vorgang des Konstanthalten des pH-Werts wurde bei uns durch einen automatischen Potentiostaten übernommen. Die Reaktion ist beendet, wenn der pH-Wert konstant bleibt (14 h). Man hält die Mischung noch 1 Std. bei 80°C und destilliert dann mit Wasserdampf. Das Destillat wird mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether verdünnt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Kp_{15}: 75 - 78°C

Ausbeute: 60,5 g (79% d. Th.)

^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 2,85 - 3,12 (m, 3-H)
3,57 (s, OH)
4,20 (t, 5-H, J=1,9
4,88 - 6,19 (m, 1-H, 2-H)

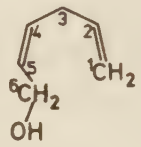
IR (neat): 3420 cm^{-1} (-OH); 3090, 3020, 2980, 2860 cm^{-1} (C-H); 1080 cm^{-1} (C-O); 920 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

5.1.2. Lindlar-Katalysator (10%)[15a]

Zu 1,48 g (8,3 mmol) Palladiumchlorid (59% Pd) wurden in einem 1o ml Erlenmeyer-Kolben 3,6 ml (43 mmol) 37%ige Salzsäure gegeben. Der Kolben wurde im Wasserbad bei 3o°C bis zur Auflösung des Palladiumchlorids geschüttelt. Die Tetrachlorpalladiumlvsäure-Lösung wurde dann zu 45 ml Wasser gegeben. Durch Zugabe von einer 3 N-Natriumhydroxid-Lösung wurde der pH-Wert der Lösung auf 4,O - 4,5 eingestellt. Die Lösung wird auf 1oo ml verdünnt, in einen 25o ml Zweihalskolben überführt und nach Zugabe von 9 g gefällten Calciumcarbonats unter starkem Rühren auf 8o°C erhitzt. Nach ca. 15 min verlor die Mischung ihre helle Färbung durch die Ausfällung des Palladiums.
Bei der gleichen Temperatur wurden 6 ml O,7 N-Natriumformiat-Lösung hinzugefügt. Während der Zugabe entweicht CO_2 (heftiges Aufschäumen) und die Farbe des Katalysators schlägt von braun nach grau um. Anschließend wurden weitere 4,5 ml Natriumformiat-Lösung zugegeben und die Mischung 4O min bei 8o°C zur Vervollständigung der Reaktion gerührt. Der nun schwarze

Katalysator wird durch einen Büchner-Trichter filtriert und achtmal mit je 65 ml Wasser gewaschen, in einen 250 ml Zweihalskolben gegeben und mit 60 ml Wasser und 18 ml einer 7,7 proz. Bleiacetat-Lösung verdünnt. Die Mischung wurde bei 80°C 45 min gerührt, anschließend durch einen Büchner-Trichter filtriert, viermal mit je 50 ml Wasser gewaschen, so trocken wie möglich gezogen und in einer Trockenpistole bei 70°C (15 Torr) über P_2O_5 getrocknet.
Der getrocknete Katalysator, ein dunkelgraues Pulver, wog: 9,1 g

5.1.3. 1,4-Hexadien-6-ol 29a



In einem 50 ml Dreihalskolben wurden 30 ml Tetrahydrofuran und ca. 500 mg 10 proz. Lindlar-Katalysator (Kap. 5.1.2.) vorgelegt. Der Kolben wurde evakuiert und dreimal mit Wasserstoffgas gespült. Nach Sättigung der Suspension mit H_2 erfolgte die Zugabe von 3,15 g (33 mmol) 35a mittels einer Spritze durch ein Septum. Nach Aufnahme der äquimolaren Menge Wasserstoff wird der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel bei 200 Torr und 40°C Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand wird anschliessend fraktioniert.

Kp_{15}: 68°C

Ausbeute: 2,58 g (80% d.Th.)

MS: m/e = 98 (M^+)

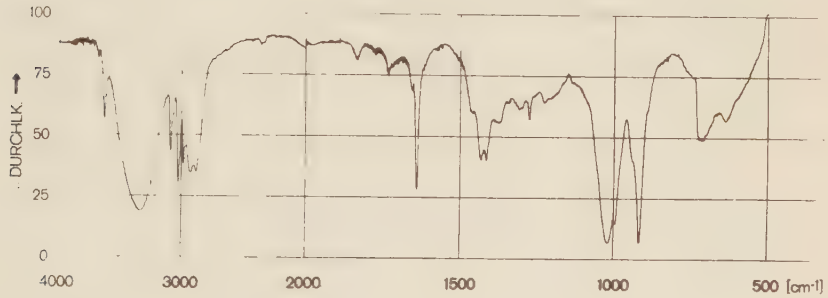
^{1}H-NMR (60 MHz, CCl_4, TMS) δ (ppm) = 2,79 (t, 3-H)
4,08 (d, 6-H)
4,56 (s, OH)
4,84 - 6,0 (m, 1H, 2H, 4H, 5H)

(250MHz, C_6D_6, TMS): δ (ppm) = 0,93 (s, OH)
2,57 (t, 3-H; $^3J_{2H,CH_2}$ = 12,5, ^4J=6,5H
3,90 (d, 6-H; ^3J =6,5 Hz)
4,93 (m, 2-H, 4-H)
5,35 (m, 1-H)
5,58 (m, 1-H, 5-H)

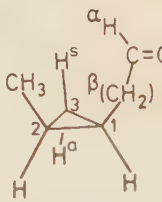
(Abb. 1, S.14)

IR (neat): 3340 cm^{-1} (OH); 3080, 3020 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2930, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1020 cm^{-1} (C-O)

Abb. 13:



5.1.4. [2t-Methyl-(1r-H)-cyclopropyl]acetaldehyd 31a



22 Ampullen, die in der unter 4.5.2. beschriebenen Weise konditioniert waren, wurden mit je 0,4 g (4,1 mmol) 29a und 0,04 g (0,4 mmol) Triethylamin gefüllt, unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen und 22 Stdn. bei 250°C in einem Heißlufthermo-

staten erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der vereinigte Inhalt aller Ampullen (7,9 g), dessen flüchtiger Anteil aus Startmaterial 29a, Acetaldehyd 31a und einem nicht identifizierten Produkt im Verhältnis 40 : 50 : 10 bestand, destilliert: 1. Fraktion, Kp_{17} 36 - 50°C, 3,2 g Gemisch aus 31a und 29a (GC-Verhältnis: 81 : 19); 2. Fraktion, Kp_{17} 60 - 70°C, 4,0 g Gemisch aus 31a und 29a (GC-Verhältnis: 8 : 92).

Durch präparative GC-Trennung wurde der reine Aldehyd 31a isoliert (2 m 20% DEGS; T = 120°C), t_R (31a) = 6 min; t_R (29a) = 15 min

MS: m/e = 98 (M^+)

$C_6H_{10}O$: ber. 98,0732 gef. 98,0732 (massenspektrom.)

^{1}H-NMR

(60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 0,58 - 1,18 (m, 4H)
0,98 (d, 3H)
2,17 (m, 2H)
9,61 (t, 1H)

(250 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -0,44 (m, 3-H^s)
(Abb. 2,S. 24) 0,56 (m, 3-H^a)
0,67 (m, 1-H, 2-H)
0,80 (d, 2-CH_3, ^3J = 5,6 Hz)
1,85 (m, 1-CH_2)
9,38 (t, CHO, ^3J = 1,76 Hz)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

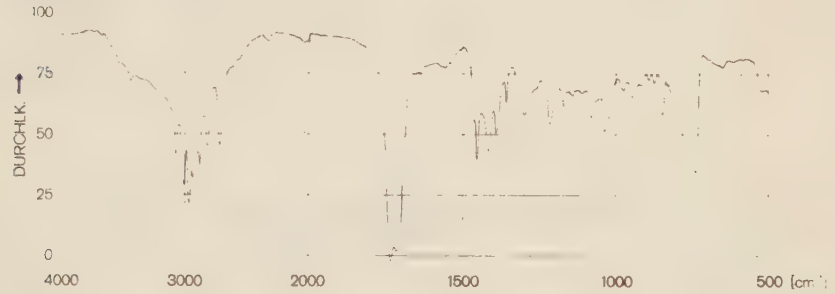
1.) 3-H^s bei δ = -0,44ppm → Quartett bei δ = 0,56ppm für 3-H^a
mit $^3J_{c,1H,3H^a}$ = 8,7 Hz

2.) 3-H^a bei δ = 0,56ppm → Singulett bei δ = 0,80ppm für 2-CH_3
Triplett bei δ = -0,44ppm für 3-H^s
mit $^3J_{t,1H,3H^s}$ = 4,4 Hz

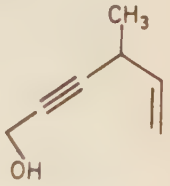
3.) 1H,3H bei δ = 0,67ppm → Dublett bei δ =-0,44ppm für 3-H^s
mit $^2J_{3H^a,3H^s}$ = 4,4 Hz
AB-Spektrum bei δ = 1,85ppm für 1-CH_2
mit $^2J_{1\text{-}CH_2}$ = 17,1 Hz; $^3J_{CH_2\text{-}CHO}$=1,76

IR (neat): 3000, 2950, 2870 cm^{-1} (-C-H); 1725 cm^{-1} (C=O)

Abb. 14:



5.1.5. 3-Methyl-1-hexen-4-in-6-ol 35b



Entsprechend zu der Versuchsbeschreibung für das Stammsystem 35a erhielt man bei Umsatz von 53 g (0,91 mol) Propargylalkohol 32 mit 72,4 g (0,8 mol) 3-Chlor-1-buten 34b bei 80°C Reaktionstemperatur ein Gemisch aus 35b und 2-Hepten-5-in-7-ol 36 im Verhältnis 3 : 4.

Ausbeute: 83,5 g (75%)

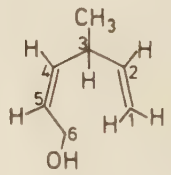
Die Trennung war durch präparative GC-Trennung möglich (2 m 20% DEGS, T = 150°C)

^{1}H-NMR

1.) 35b (60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 1,27 (d, 3H, ^3J=7 Hz)
3,18 (m, 1H)
3,38 (s, 1OH)
4,08 (d, 2H)
4,92-6,15 (m, 3H Olef.)

2.) 36 (60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 1,65 (dd, 3H, ^3J=5, ^4J=2
2,89 (m, 2H)
3,55 (s, OH)
4,20 (t, 7-CH_2, J = 2Hz)
5,10-6,07 (m, 3H Olef.)

5.1.6. 3-Methyl-1,4-hexadien-6-ol 29b



Analog zu der Vorschrift für den Grundkörper 29a erhielt man aus 3,63 g (33 mmol) 35b bei der Hydrierung mit 10 proz. Lindlar-Katalysator die gewünschte Verbindung.

Ausbeute: 2,8 g (76% d. Th.)

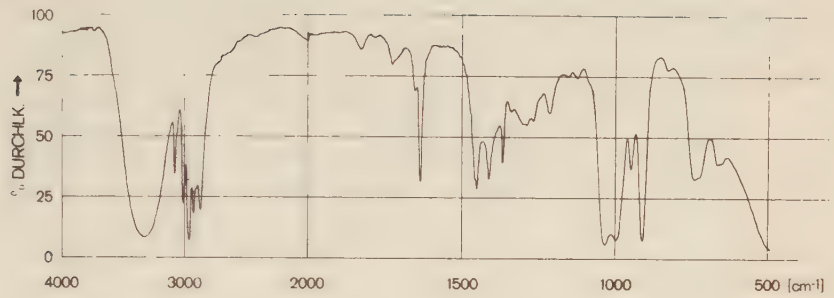
MS: m/e = 112 (M^+)

^{1}H-NMR

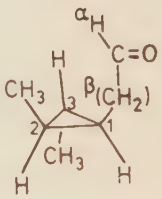
(250 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 0,95 (d, CH_3, ^3J = 7,2 Hz)
(Abb. 1, S.14) 1,31 (s, OH)
3,02 (m, 3-H)
3,99 (d, 6-H, $^3J_{5H,6H}$ = 6,8 Hz)
4,91 (m, 4-H)
5,22 (m, 1-H)
5,58 (m, 1-H,5-H)

IR (neat): 3320 cm^{-1} (OH); 3080 cm^{-1} (=C-H); 2960, 2920 cm^{-1} (-C-H); 1040 cm^{-1} (-C-O); 920 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

Abb. 15:



5.1.7. [2t-Methyl-3-c-methyl-(1-r-H)cyclopropyl]-acetaldehyd 31b



Analog der Thermolyse der Stammverbindung 31a erhielt man aus fünf Ampullen, gefüllt mit je 0,4 g 29b und 0,04 g Triethylamin nach 18 Stdn. Thermolysedauer bei 250°C 1,8 g Substanz, bestehend aus 71% 31b, 25% 29b und 4% unidentifiziertem Produkt. Reinen Acetaldehyd 31b erhält man durch GC-Trennung (2 m 20% DEGS, T = 120°C).

MS: m/e = 112 (M^+)

^{1}H-NMR

(250 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = -0,28 (q, 3-H^s)
0,24 (m, 1-H, 2-H)
0,63 (d, 2-CH_3, $^3J_{H,CH_3}$ = 6,0 Hz)
0,78 (d, 3-CH_3)
1,71 (m, 1-CH_2)
9,30 (t, C<u>H</u>O, $^2J_{1-CH_2}$ = 17,2; ^3J = 1,9Hz

(Abb.2, S, 25)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 3-H^S bei δ =-0,28ppm → Singulett bei δ = 0,78ppm für 3-CH_3

2.) 2H,1H bei δ =0,24ppm → Singulett bei δ = 0,63ppm für 2-CH_3

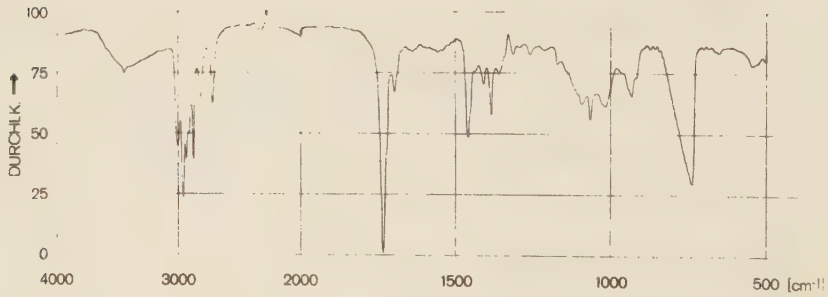
3.) 3-CH_3 bei δ =0,78ppm → Triplett bei δ = -0,28ppm für 3-H^S
mit $^3J_{t,1H,3H} = {}^3J_{t,2H,3H} = 4,4$ Hz

4.) 1-CH_2 bei δ =1,71ppm → Singulett bei δ = 9,30ppm für C<u>H</u>O

5.) C<u>H</u>O bei δ = 9,30ppm → AB-Spektr. bei δ = 1,71ppm für 1-CH_2
mit Dublettierung jedes Signals durch Kopplung mit 1-H

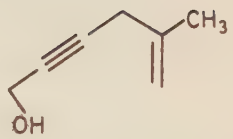
<u>IR</u> (5% CCl_4): 3010 cm^{-1} (=C-H); 2960, 2940, 2880 cm^{-1} (-C-H)
1735 cm^{-1} (C=O)

<u>Abb. 16:</u>



Analyse: $C_7H_{12}O$ ber. 112,0888 gef. 112,0890 (massenspektrom.)

5.1.8. 2-Methyl-1-hexen-4-in-6-ol 35c



Analog zu der Vorschrift für den Grundkörper 35a erhielt man bei Umsatz von 53 g (0,91 mol) Propargylalkohol 32 mit 72,4 g (0,8 mol) Methallylchlorid 34c bei 80°C Reaktionstemperatur die gewünschte Verbindung.

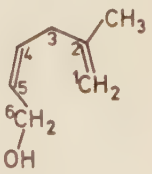
Kp_{12} 83°C

Ausbeute: 68 g (77% d.Th.)

^{1}H-NMR

(60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 1,77 (s, CH_3)
2,87 (s, 3-CH_2)
4,15 (t, 6-CH_2)
3,37 (s, OH)
4,63-5,05 (m, 2H Olefin.)

5.1.9. 2-Methyl-1,4-hexadien-6-ol 29c



Analog zu der Vorschrift für die Stammverbindung 29a erhielt man aus 3,63 g (33 mmol) 35c bei der Hydrierung mit 10 proz. Lindlar-Katalysator die gewünschte Verbindung.

Ausbeute: 3,0 g (81% d.Th.)

MS: m/e = 112 (M^+)

Analyse: $C_7H_{12}O$ ber. 111,0802 (M^+-H); gef. 111,0806

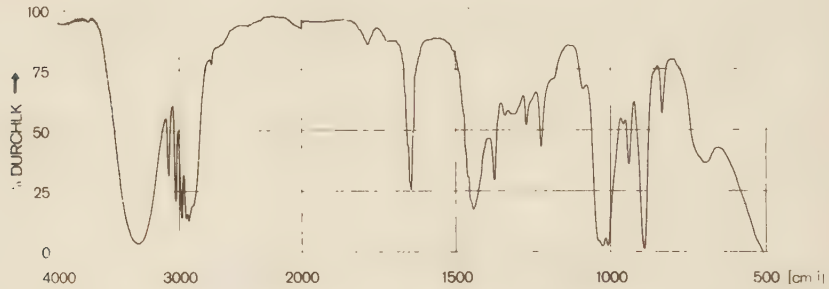
^{1}H-NMR

250 MHz, C_6D_6, TMS : δ (ppm) = 0,84 (s, OH)
1,57 (s, CH_3)
2,57 (d, 3-CH_2, $^3J_{3H,CH_2}$ = 7,31 Hz)
3,91 (d, 6-CH_2, $^3J_{5H,CH_2}$ = 6,54 Hz)
4,73 (m, 4-H,5-H)
5,40 (m, 1-H)
5,56 (m, 1-H)

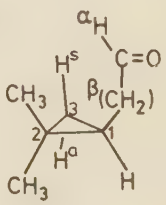
Abb. 1, S. 14

IR (neat): 3440 cm^{-1} (OH); 3080, 3030 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2940 cm^{-1} (-C-H); 1025 cm^{-1} (-C-O)

Abb. 17:



5.1.10. (2,2-Dimethylcyclopropyl)acetaldehyd 31c



Analog der Thermolyse für die Stammverbindung 31a erhielt man aus fünf Ampullen, gefüllt mit je 0,4 g 29c und 0,04 g Triethylamin nach 22 Stdn. Thermolysedauer bei 250°C 6,9 g Substanz, bestehend aus 50% 31c, 40% 29c und 10% unidentifiziertem Pro-

dukt. Reinen Acetaldehyd 31c erhält man durch präparative GC-Trennung (2 m 20% DEGS, T = 120°C).

MS: m/e = 112 (M^+)

Analyse: $C_7H_{12}O$ ber. 112,0888 gef. 112,0885 (massensp.)

^{1}H-NMR

250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = -0,20 (t, 3-H^s)
0,37 (dd, 3-H^a)
0,56 (m, 1-H)
0,83 (s, $(CH_3)^s$)
0,95 (s, $(CH_3)^a$)
1,87 (m, 1-CH_2)
9,46 (t, C<u>H</u>O, $^2J_{1CH_2}$ = 17,3 Hz
^3J = 2,0 Hz)

(Abb. 2, S. 24)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 3-H^s bei δ = -0,20ppm — Dublett bei δ = 0,37ppm für 3-H^a mit $^3J_{c,1H,3H^a}$ = 8,2 Hz
Quartett bei δ = 0,56ppm für 1-H mit $^3J_{c,1H,3H^a}$ = 8,2 Hz; $^3J_{1CH_2,1H}$=7,3H

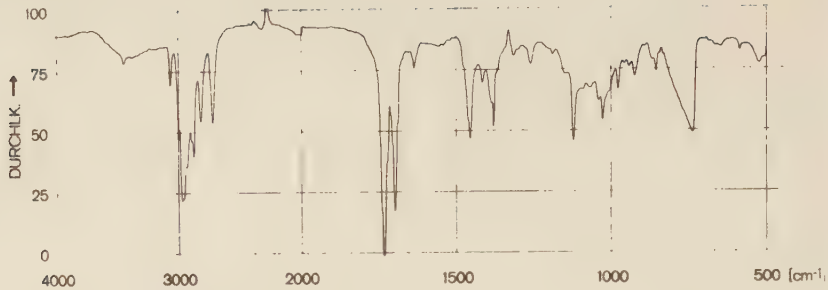
2.) 1-H bei δ = 0,56ppm — Dublett bei δ = -0,20ppm für 3-H^s mit $^2J_{t,3H}$ = 4,5 Hz
AB-Spektr. bei δ = 1,87ppm für 1-CH_2 mit $^2J_{1\text{-}CH_2}$ = 17,3 Hz

3.) 1-CH_2 bei δ = 1,87ppm — Singulett bei δ = 9,46ppm für C<u>H</u>O

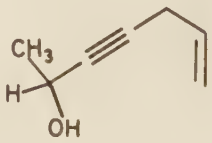
4.) C<u>H</u>O bei δ = 9,46ppm — AB-Spektr. bei δ = 1,87ppm für 1-CH_2 mit Dublettierung jedes Signals durch Kopplung mit 1-H

IR (5% CCl_4): 3000, 2970, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1735 cm^{-1} (C=O)

Abb. 18:



5.1.11. 1-Hepten-4-in-6-ol 35d



Analog zu der Versuchsbeschreibung für die Stammverbindung 35a erhielt man bei Umsatz von 63,7 g (0,91 mol) 1-Butin-3-ol 33 mit 61,2 g (0,8 mol) Allylchlorid 34a bei 60°C Reaktionstemperatur in 18 Stdn. die gewünschte Verbindung.

Kp_{12} 81°C

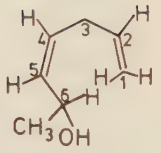
Ausbeute: 74,8 g (85% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS): δ (ppm) = 1,42 (d, CH_3)
2,95 (m, 3-CH_2)
3,58 (s, OH)
4,48 (q, 6-H)
4,93-5,93 (m, 3H Olefin.)

IR (neat): 3350 cm^{-1} (-OH); 3020 cm^{-1} (=C-H); 2990, 2940, 2900 cm^{-1} (-C-H); 2250 cm^{-1} (C≡C); 1080 cm^{-1} (C-O)

5.1.12. 1,4-Heptadien-6-ol 29d



Entsprechend der Vorschrift der Stammverbindung 29a erhielt man aus 10,78 g (96 mmol) 35d bei der Hydrierung mit 10 proz. Lindlar-Katalysator die gewünschte Verbindung neben einigen unidentifizierten Substanzen (Gehalt der Verunreinigungen: 25%). Reines Heptadienol 29d erhielt man durch zweimalige GC-Trennung (1. 2 m 20% DEGS ,T = 110°C, t_R (29d)= 9 min; 2. 2 m 20% Carbowax, T = 100°C, t_R (29d)= 8 min).

Ausbeute: 6 g (reines 29d) (56% d.Th.)

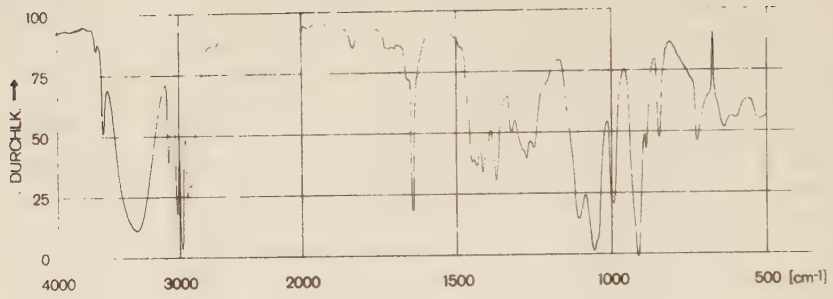
MS: m/e = 112 (M^+)

^{1}H-NMR

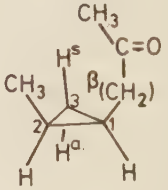
250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = 0,96 (s, OH)
1,10 (d, CH_3, $^3J_{6H,CH_3}$ = 6,43 Hz)
2,61 (t, 3-CH_2, ^3J = 6,43 Hz, ^4J=1,8Hz)
4,37 (m, 6-H)
4,95 (m, 2-H,4-H)
5,27 (m, 1-H)
5,40 (m, 5-H)
5,65 (m, 1-H)

IR (5% CCl_4): 3350 cm^{-1} (OH); 3020 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2950 cm^{-1} (-C-H); 1640 cm^{-1} (C=C); 1055 cm^{-1} (C-O); 990, 915 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

Abb. 19:



5.1.13. 1-[2t-Methyl-(1r-H)-cyclopropyl]-propan-2-on 31d



Entsprechend der Thermolyse der Stammverbindung 31a erhielt man aus fünf Ampullen, gefüllt mit je 0,25 g 29d und 0,03 g Triethylamin, nach 20 Stdn. Thermolysedauer bei 280°C 1,1 g Substanz, bestehend aus 82% 31d, 15% 29d und 3% unidentifizierter Nebenprodukte. Reines 31d erhielt man durch präparative GC-Trennung (2 m 20% DEGS, T = 120°C; t_R (31d) = 9 min, t_R (29d) = 13 min.

MS: m/e = 112 (M^+)

Analyse: $C_7H_{12}O$ ber. 112,0888 gef. 112,0891 (massensp.)

^{1}H-NMR

250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = -0,35 (m, 3-H^s)
0,65 (m, 3-H^a)
(Abb.2, S.24) 0,76 (m, 2-H)
0,89 (d, 2-CH_3, $^3J_{2H,2CH_3}$ = 5,8 Hz)
1,77 (s, $COC\underline{H}_3$)
2,0 (t, 1-CH_2, $^2J_{CH_2}$ = 19,2 Hz; $^3J_{1H,1CH_2}$ = 5,8 Hz)

Doppelresonanz:

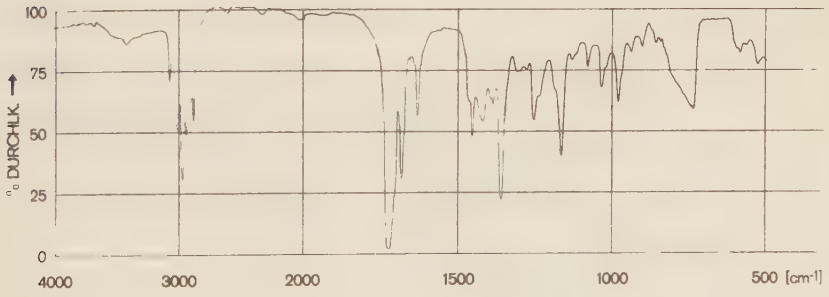
Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 3-H^s bei δ = -0,35ppm → Triplett bei δ = 0,65ppm für 3-H^a
mit $^3J_{c,1H,3H^a} = {}^3J_{c,3H^a,2H}$ = 8,5 Hz

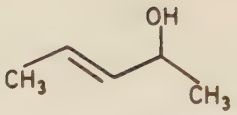
2.) 3-H^a bei δ = 0,65ppm → Singulett bei δ = 0,89ppm für 2-CH_3
Triplett bei δ = -0,35ppm für 3-H^s
mit $^3J_{t,3H^s,1H}$ = 4,6 Hz

IR (neat): 3010, 2970, 2940, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1725 cm^{-1} (C=O)

Abb. 20:



5.1.14. 2-Penten-4-ol 115



a) Methylmagnesiumbromid[74)]

In einem 4-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurden 122 g (5 mol) Magnesiumspäne in 1,5 l Ether (abs.) vorgelegt. Anschließend wurde mit dem Einleiten von trockenem Methylbromid (konz. H_2SO_4) begonnen. Nach ca. fünf Minuten setzte die Reaktion ein. Sie wurde durch Einstellen des Gasstromes so reguliert, daß der Ether gerade am Rückfluß siedete. Nach 2stündigem Einleiten von Methylbromid war die Reaktion beendet. Anschliessend wurde die Reaktionsmischung noch 1 Std. am Rückfluß erhitzt.

b) 115[75)]

Zu der gekühlten Methylmagnesiumbromid-Ether-Lösung (ca. 5 M) wurden 322 g (4,6 mol) Crotonaldehyd in 1 l Ether innerhalb 60 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde mit kalter, halbkonzentrierter Schwefelsäure leicht angsäuert (heftige Reaktion!). Die Etherphase wurde abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert, der Rückstand siedete bei:

Kp_{760}: 120°C

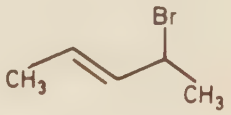
Ausbeute: 269 g (68% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,13 (d, 5-CH_3)
1,63 (d, 1-CH_3)
4,0 (s, OH)
4,1 (m, 4-H)
5,30-5,57 (m, 2-H, 3-H)

IR (neat): 3460 cm^{-1} (OH); 3010 cm^{-1} (=C-H); 2970, 2920 cm^{-1} (-C-H); 1160 cm^{-1} (C-O); 930 cm^{-1} (trans-DB)

5.1.15. 4-Brom-2-penten 37[76]



48 g (0,56 mol) 115 wurden 20 min mit 99 g 48 proz. Bromwasserstoffsäure (d = 1,48) intensiv bei Raumtemperatur gerührt. Anschliessend erfolgte die Zugabe von zweimal jeweils 24 g (0,25 mol) HBr innerhalb 8 min. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phse fraktioniert.

Kp_{140}: 72 - 75°C

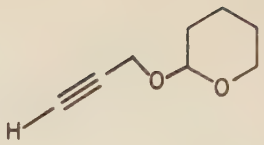
Ausbeute: 41 g (50% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,67 (d, 5-CH_3)
1,68 (d, 1-CH_3)
4,53 (m, 4-H)
5,57 (m, 2-H, 3-H)

5.1.16. Propagylalkohol[tetrahydro-

pyranyl-(2)-ether] 39[14]



84 g (1 mol) 5,6-Dihydro-4H-Pyran läßt man zu einem Gemisch aus 56 g (1 mol) Propargylalkohol 32 und 1 ml konz. Salzsäure zutropfen. Das sich dabei auf ca. 50°C erwärmende Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt, mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und nach Trennung und Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat destilliert.

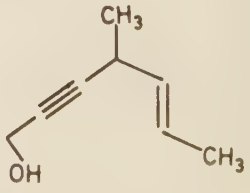
Kp_{15}: 75°C

Ausbeute: 113 g (89% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 1,58 (s, breit, 6H)
2,58 (t, 3-H)
3,23-3,98 (m, 2H)
4,14 (d, 1-H)
4,75 (s, breit, 1H)

5.1.17. 4-Methyl-2-hepten-5-in-7-ol 35e



In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde aus 2,43 g (0,1 mol) Magnesiumspänen, 11,45 g (0,105 mol) Ethylbromid und 30 ml Ether (abs.) eine Ethylmagnesiumbromid-Ether-Lösung bereitet.

Zu dieser Lösung tropft man 13,16 g (0,094 mol) 39 und rührt

solange bis keine Ethan-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Die Reaktionsmischung wird mit je 40 ml Ether und THF verdünnt und unter Rühren mit 45 mg Kupfer(I)chlorid und 14 g (0,094 mol) 37 in 40 ml THF versetzt. Nach 12stündigem Erwärmen auf 40°C zersetzte man mit Eis und verd. Salzsäure. Man trennte die Phasen, nahm den Etherextrakt in Methanol-Wasser (3 : 1) auf und erhitzte mit 50 mg p-Toluolsulfonsäure 3 Stdn. zum Sieden. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Ether auf und destillierte das Rohprodukt.

Kp_{35}: 135°C

Ausbeute: 6,9 g (59% d.Th.)

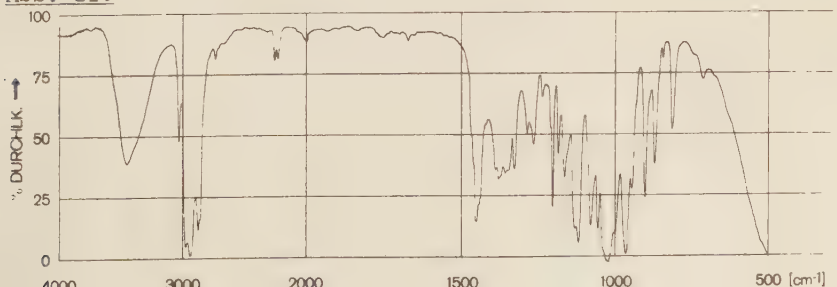
MS: m/e = 124 (M^+)

^{1}H-NMR

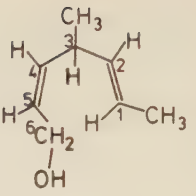
60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 1,22 (d, 4-CH_3, $^3J_{4H,CH_3}$=7Hz)
1,67 (dd, 1-CH_3, $^3J_{2H,CH_3}$=5Hz, $^4J_{CH_3,3H}$= 2 Hz)
2,82 (s, OH)
3,07 (m, 4-H)
4,15 (t, 7-H, J = 2 Hz)
5,08-5,93 (m, 2-H, 3-H)

IR (neat): 3450 cm^{-1} (OH); 3030 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2940, 2870 cm^{-1} (-C-H); 2230, 2260 cm^{-1} (C≡C); 1450 cm^{-1} (C=C); 1020 cm^{-1} (c-O); 965 cm^{-1} (trans-DB)

Abb. 21:



5.1.18. 4-Methyl-2,5-heptadien-7-ol 29e



Analog zu der Vorschrift für die Stammverbindung 29a erhielt man aus 1,47 g (12 mmol) 35e bei der Hydrierung mit 10 proz. Lindlar-Katalysator die gewünschte Verbindung in 50% Ausbeute neben 40% 35e und 10% nicht identifiziertem Produkt. Reines 29e erhielt man durch präparative GC-Trennung (2 m 20% Carbowax/KOH, T = 130°C; t_R (29e) = 9 min, t_R (35e) = 13 min, t_R (Verunr.) = 4 min)

MS: m/e = 126 (M^+)

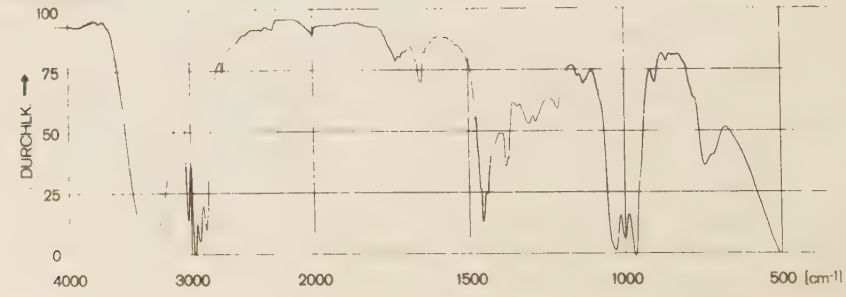
Analyse: $C_8H_{14}O$ ber. 111,0810 (M^+-CH_3) gef. 111,0806 (massensp

^{1}H-NMR

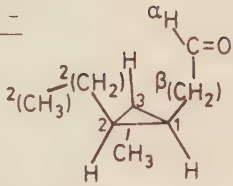
250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = 0,59 (d, 3-CH_3, $^3J_{3H,CH_3}$ = 6,5 Hz)
(Abb.1, S.14) 1,20 (dd, 1-CH_3, $^3J_{1H,CH_3}$ = 4,78 Hz)
2,76 (m, 3-H)
3,77 (d, 6-CH_2, $^3J_{5H,CH_2}$ = 6,5 Hz)
5,18 (m, 2-H, 4-H, 5-H)
5,38 (m, 1-H)

IR (neat): 3350 cm^{-1} (OH); 3010 cm^{-1} (=C-H); 2970, 2930, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1465 cm^{-1} (C=C); 1030 cm^{-1} (C-O)

Abb. 22:



5.1.19. [2t-Ethyl-3c-methyl-(1r-H)-cyclopropyl]-acetaldehyd 31e



Analog der Thermolyse der Stammverbindung 31a erhielt man aus drei Ampullen, gefüllt mit je 0,25 g 29e und 0,03 g Triethylamin nach 20 Stdn. Thermolysedauer bei 270°C 0,7 g Substanz, bestehend aus 70% 31e, 15% 29e und 15% nicht identifiziertem Nebenprodukt. Reines 31e erhielt man durch zweimalige GC-Trennung (1. 2 m 20% DEGS, T = 110°C, t_R (31e + Verunr.) = 7 min, t_R (29e) = 14 min; 2. 4 m TCEP, T = 120°C, t_R (31e) = 13 min, t_R (29e) = 22 min)

MS: m/e = 126 (M^+)

Analyse: $C_8H_{14}O$ ber. 126,1045 gef. 126,1048 (massensp.)

^{1}H-NMR

250 MHz, C_6D_6 : (Abb.2, S.24)

δ (ppm) =		
-0,05	(m,	3-H^S)
0,33	(m,	2-H)
0,52	(m,	1-H)
0,91	(t,	$^2(CH_3)$, ^3J = 7,2 Hz)
0,99	(d,	3-CH_3, ^3J = 6,3 Hz)
1,06	(m,	2-CH_2)
1,90	(m,	1-CH_2)
9,40	(t,	C<u>H</u>O)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 3-H^S bei δ = -0,05ppm → Quartett bei δ = 0,52ppm für 1-H mit $^3J_{c,1H,2H}$ = 8,3 Hz

Singulett bei δ = 0,99ppm für 3-CH_3

2.) 2-H bei δ = 0,33ppm → Quartett bei δ = 1,06ppm für 2-CH_2
mit ^3J = 7,2 Hz

3.) 1-H bei δ = 0,52ppm → AB-Spektr. bei δ = 1,90ppm für 1-CH_2
mit ^2J = 17,6 Hz; $^3J_{CH_2,C\underline{H}O}$ = 1,8 Hz

4.) 3-CH_3 bei δ = 0,99ppm → Triplett bei δ = -0,05ppm für 3-H^S
mit $^3J_{t,1H,3H} = {}^3J_{t,2H,3H}$ = 4,8 Hz

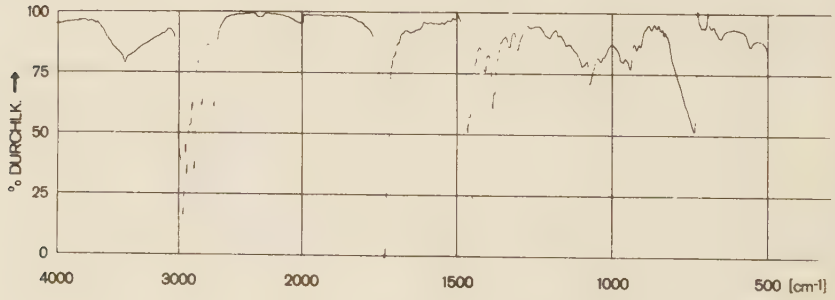
5.) 1-CH_2 bei δ = 1.90ppm → Singulett bei δ = 9,40ppm für C<u>H</u>O

Quartett bei δ = 0,52ppm für 1-H
$^3J_{c,1H,2H}$ = 8,3 Hz

6.) C<u>H</u>O bei δ = 9,40ppm → AB-Spektr. bei δ = 1,90ppm für 1-CH_2
mit Dublettierung jedes Signals durch Kopplung mit 1-H

<u>IR</u> (5% CCl_4): 3000, 2970, 2940, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1725 cm^{-1} (C=O)

<u>Abb. 23:</u>



5.1.20. Kinetik der Umlagerungen 29a-e ⇌ 31a-e

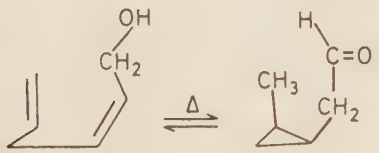
Allgemeine Verfahrensweise:

Die Thermolyse wurde in entsprechend vorbehandelten (s. Kap. 4.5.2.) 25 ml Ampullen durchgeführt. Es wurden jeweils 40 µl einer Lösung aus 0,1 g 29, 10 µl Triethylamin und 50 µl p-Diethylbenzol als interner Standard in 2 ml Pentan in die Ampullen eingefüllt und nach Entgasung unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen. Die Thermolyse erfolgte in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 263,3 ±0,1°C. Nach den verschiedenen Zeitintervallen wurde jeweils eine Ampulle aus dem Ofen genommen und die Probe gaschromatographisch analysiert (35 m Glaskapillarsäule, Marlophen 814, T = 95°C).

Die [%]-Ausbeute wurde nach der im Anhang (Kap. 6.3.) beschriebenen Methode gegen p-Diethylbenzol als internem Standard ermittelt.

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 29 wurde mit Hilfe des kinetischen Ansatzes für irreversible Reaktionen erster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante nach der "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" bestimmt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

1.



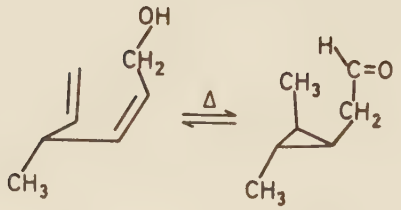
29a 31a

t (s)	[%] 29a	[%] 31a	[%] Ausbeute
0	100,0	0	--
14400	85 89	14,11	92
18000	80,94	19,06	91
23400	71,0	29,0	89
32400	59,95	40,05	85
44520	42,74	57,26	87

$k_{29a,31a} = (2,03 \pm 0,02)\ 10^{-5}\ s^{-1}$

$\Delta G^{\ddagger} = 43,54 \pm 0,1$ kcal/mol

2.



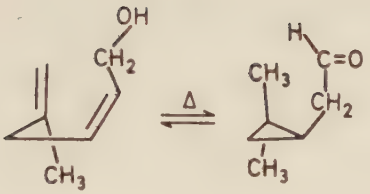
29b 31b

t (s)	[%] 29b	[%] 31b	[%] Ausbeute
0	100,0	0	--
500	86,58	13,42	92
1000	74,95	25,05	91
1500	64,89	35,11	85
2000	56,18	43,82	82
3600	35,42	64,58	79
7200	12,57	87,43	85
10800	4,44	95,56	84

$k_{29b,31b} = (28,83 \pm 0,04)\ 10^{-5}\ s^{-1}$

$\Delta G^{\ddagger} = 40,72 \pm 0,05$ kcal/mol

3.



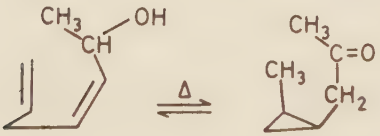
29c 31c

t (s)	[%] 29c	[%] 31c	[%] Ausbeute
0	100,0	0	--
5000	88,87	11,13	93
9000	80,86	19,14	94
18000	62,91	37,09	87
28800	48,07	51,93	88
44520	34,97	65,03	89
59400	24,25	75,75	90
72000	18,28	81,72	79

$k_{29c,31c} = (2,36 \pm 0,03)\ 10^{-5}$ s^{-1}

$\Delta G^{\ddagger} = 43,38 \pm 0,02$ kcal/mol

4.



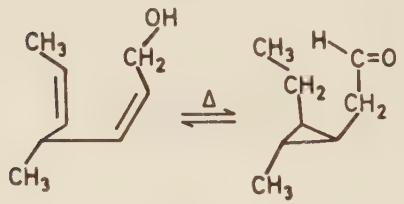
29d 31d

t (s)	[%] 29d	[%] 31d	[%] Ausbeute
0	100,0	0	--
4000	79,68	20,32	95
7200	65,84	34,16	92
18000	34,65	65,35	91
27000	21,58	78,42	87
44520	8,02	91,98	89

$k_{\underline{\underline{29d}},\underline{\underline{31d}}} = (5,66 \pm 0,02)\ 10^{-5}\ s^{-1}$

$\Delta G^{\neq} = 42,45 \pm 0,01$ kcal/mol

5.



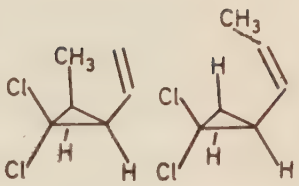
$\underline{\underline{29e}}$ $\underline{\underline{31e}}$

t (s)	[%] $\underline{\underline{29e}}$	[%] $\underline{\underline{31e}}$	[%] Ausbeute
0	100,0	0	--
7200	74,98	25,02	95
15000	54,55	45,45	92
21640	42,32	57,68	94
28840	31,18	68,82	91
36000	23,35	76,65	90
46820	15,72	84,28	89
54010	11,14	88,86	86

$k_{\underline{\underline{29e}},\underline{\underline{31e}}} = (4,02 \pm 0,04)\ 10^{-5}\ s^{-1}$

$\Delta G^{\neq} = 42,81 \pm 0,01$ kcal/mol

5.1.21. 3,3-Dichlor-1-methyl-2-vinyl-cyclopropan 40a; 1-(2,2-Dichlor-cyclopropyl)propen 40b[17)]



Unter Feuchtigkeitsausschluß suspendierte man 22,4 g (0,20 mol) Kalium-tert-butylat in einer Lösung aus 6,8 g (0,1 mol) cis-1,3-Pentadien in 200 ml Ether (abs.) und tropfte unter Rühren bei -15 bis -20°C Innentemperatur 16,61 g (0,14 mol) Chloroform zu. Danach rührte man 3 Stdn. bei 0 bis 5°C, setzte anschließend vorsichtig Wasser und Pentan zu, mischte und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde mit Pentan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen gründlich butanolfrei gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat erfolgte Destillation.

Kp_{50}: 74°C

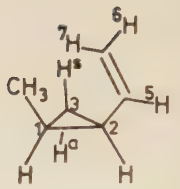
Die gaschromatographische Analyse zeigte ein 60 : 40 Gemisch aus 40a und 40b an.

Ausbeute: 7,55 g (50% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 1,17 (d, 3H)
1,50-2,38 (m, 2H)
5,0 -5,53 (m, 3H)

5.1.22. 1-Methyl-2-vinylcyclopropan 41[77)]



4,8 g (0,21 mol) Natrium, gelöst in 70 ml flüssigem Ammoniak, wurden im Argonstrom bei -70°C innerhalb von 30 min tropfenweise mit 7,10 g (0,05 mol) 40 versetzt. Man rührte danach 2 Stdn. bei -70°C, neutralisierte bei dieser Temperatur mit 11,2 g (0,21 mol) Ammoniumchlorid und ließ das farblose Gemisch auf Raumtemperatur kommen. Der dabei verdampfende Ammoniak wurde durch eine auf -25°C gekühlte Falle geleitet um mitgeschlepptes Produkt zu kondensieren. Man nahm Rückstand und Kühlfalleninhalt in Wasser/Ether auf, trennte die Phasen und extrahierte die wäßrige Phase mit Ether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Kaliumcarbonat ergab eine Destillation durch eine 30 cm Vigreux-Kolonne als Fraktion bei 84°C eine Mischung aus 41 (59%) und Propenylcyclopropan 42 (41%). Reines 41 wurde durch gaschromatographische Trennung erhalten (4 m 20% Carbowax/KOH, T = 90°C, t_R (41) = 7 min, t_R (42) = 9,5 min).

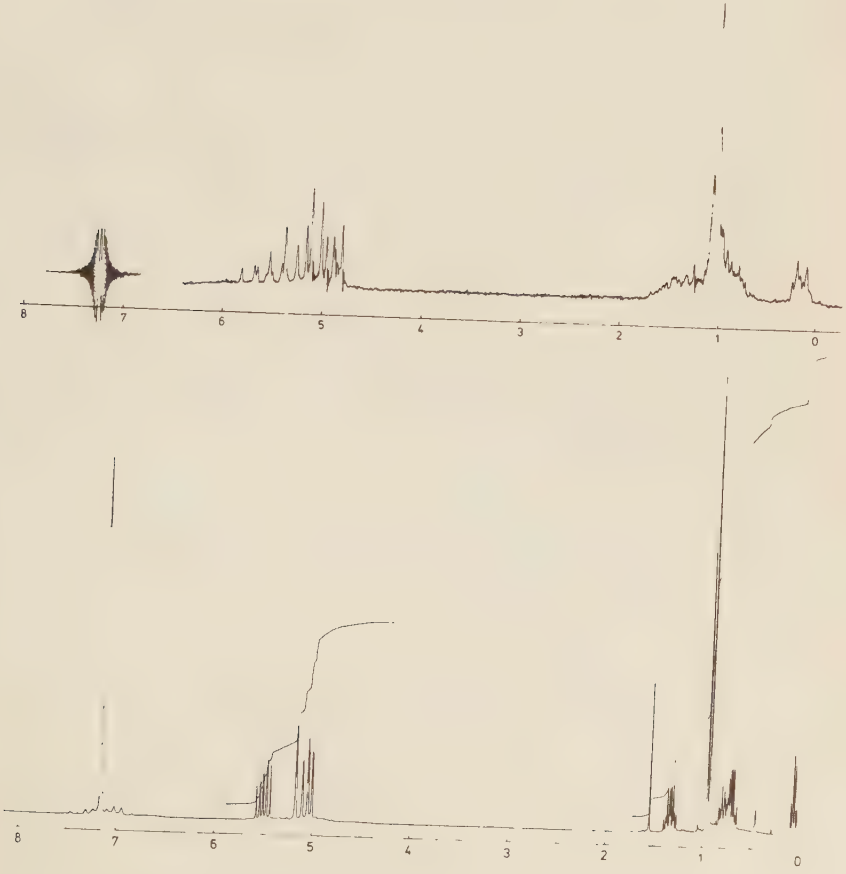
Ausbeute: 1,58 g (48% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 0,17 (m, 1H)
1,03 (s, CH_3)
0,73-1,80 (m, 3H)
4,77-5,83 (m, 3H Olef.)

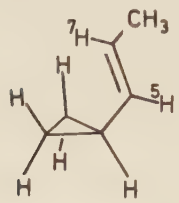
250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = 0,06 (m, 3-H^s)
0,75 (m, 3-H^a, 1-H)
0,95 (d, 1-CH_3, $^3J_{1H,CH_3}$ = 5,71 Hz)
1,33 (m, 2-H)
5,08 (dd, ^6H, ^7H, $^3J_{c,5H,6H}$ =13,6 Hz,
$^3J_{t,5H,7H}$ = 23,6 Hz, $^2J_{6,7}$=2,1 H
5,50 (m, ^5H)

Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektren von 41 (60 MHz, 250 MHz)

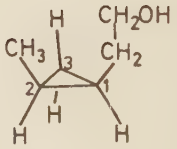


^{1}H-NMR von 42

60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 0,10-0,90 (m, 5H)
1,71 (dd, CH_3, $^3J_{CH_3,^5H}$=7,1 ^2J = 1,9 Hz)
4,46-5,61 (m, 2H)



5.1.23. 2-(cis-2-Methylcyclopropyl)-ethanol 43



550 mg (5,03 mmol) Aldehyd 31a in 15 ml Ether (abs.) wurden zu einer Suspension aus 5 mg (1,3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether langsam zugetropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser wurden die Phasen getrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Anschließende Kurzwegdestillation ergab das gewünschte Produkt.

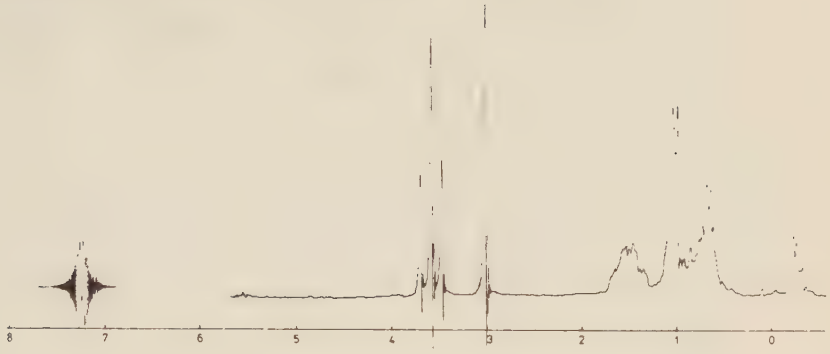
Ausbeute: 412 mg (82% d.Th.)

Reines 43 erhielt man durch GC-Trennung (2 m 20% DEGS, T = 100°C)

^{1}H-NMR

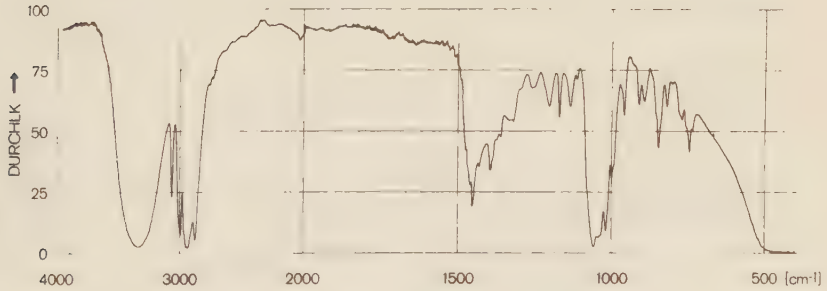
60 MHz, C_6D_6, C_6H_6 : δ (ppm) = -0,30 (m, 1H)
0,65- 1,02 (m, 6H)
1,50 (m, 1-CH_2)
3,02 (s, OH)
3,57 (t, CH_2OH)

Abb. 25: ^{1}H-NMR-Spektrum von 43

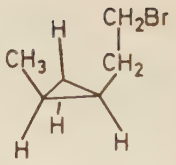


IR (neat): 3300 cm^{-1} (OH); 3030, 3000, 2950, 2880 cm^{-1} (-C-H); 1080 cm^{-1} (C-O)

Abb. 26:



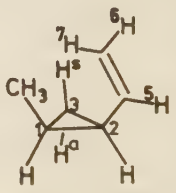
5.1.24. 1-Brom-2-(cis-1-Methyl-cyclopropyl)-ethan 44



500 mg (5 mmol) 43 in 10 ml Ether und 25 µl Pyridin werden auf -30°C abgekühlt. Zu dieser Mischung fügt man 452 mg (156 µl; 1,67 mmol) Phosphortribromid hinzu. Die Lösung wird anschließend 2 Stdn. bei -30°C gehalten, dann langsam auf Raumtemperatur gebracht, 30 min am Rückfluß gekocht, abgekühlt und in 25 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel durch eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt, das Destillat ohne weitere Reinigung und Charakterisierung zur Dehydrobromierung eingesetzt.

Ausbeute: 545 mg (67% d.Th.)

5.1.25. 1-Methyl-2-vinylcyclopropan 41



Zu 0,6 g (54 mmol) Kalium-tert-butylat in 10 ml Dimethylsulfoxid wird eine Lösung aus 0,55 g (4 mmol) 44 in 10 ml Ether (abs.) langsam zugetropft. Nach 15 min war die Reaktion beendet. Das entstandene, leicht flüchtige Produkt wurde anschließend aus der Reaktionslösung herausdestilliert (Badtemp. 100°C).

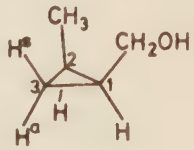
Ausbeute: 0,28 g (86% bezogen auf 44)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, C_6H_6 : δ (ppm) = 0,17 (m, 1H)
1,03 (s, CH_3)
0,73-1,80 (m, 3H)
4,77-5,83 (m, 3H Olef.)

Der Vergleich dieses ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe (Kap. 5.1.22., Abb. 24) ergab eine völlige Übereinstimmung beider Spektren. Beide Verbindungen sind identisch.

5.1.26. (cis-2-Methylcyclopropyl)-methanol 46



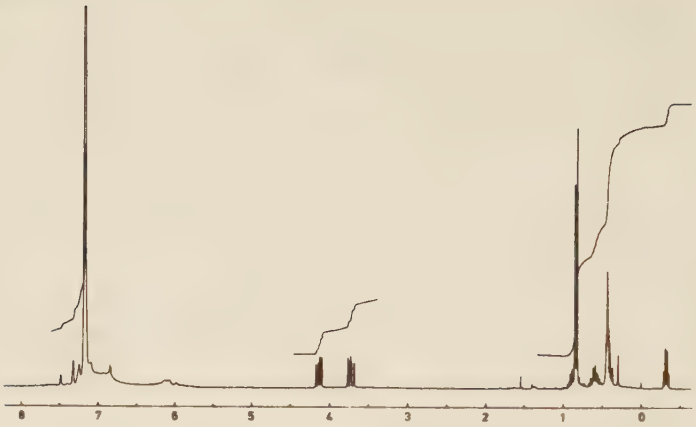
Der Aldehyd 31a reagiert mit Luft zu seinem Hydroperoxid 45. Bei dem Versuch 45 präparativ abzutrennen, erhielt man unter den GC-Bedingungen (4 m 5% Apiezon, T = 100°C) 46.

MS: m/e = 86 (M^+); 68 (M^+-H_2O)

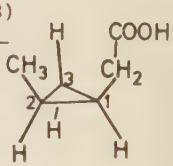
^{1}H-NMR

250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = -0,30 (q, 3-H^s)
0,43 (m, 1-H, 2-H, OH)
0,59 (m, 3-H^a)
0,83 (d, 2-CH_3, $^3J_{2H,CH_3}$ = 6,25 Hz)
3,92 (d,d, 1-CH_2)

Abb. 27:



5.1.27. (cis-2-Methylcyclopropyl)-2-essigsäure 47[78)]

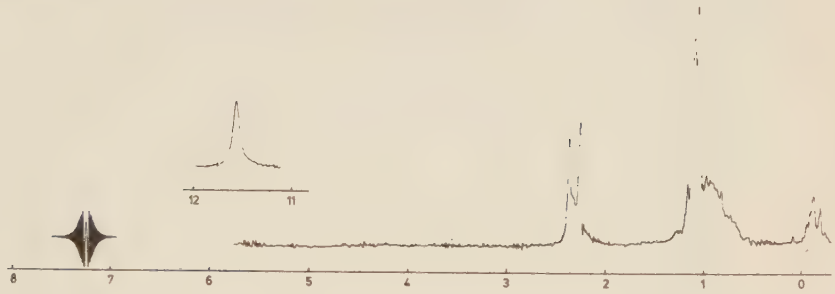


550 mg (5 mmol) 31a und 275 mg (5,5 mmol) Silber-(I)oxid in 10 ml Wasser und 3 ml 10 proz. Natronlauge wurden über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und der Rückstand dreimal mit je 5 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit 2 ml Ether versetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Ether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgezogen. Als Rückstand bleibt die Säure 47 zurück. Aubeute: 550 mg (99% d.Th.)

^{1}H-NMR

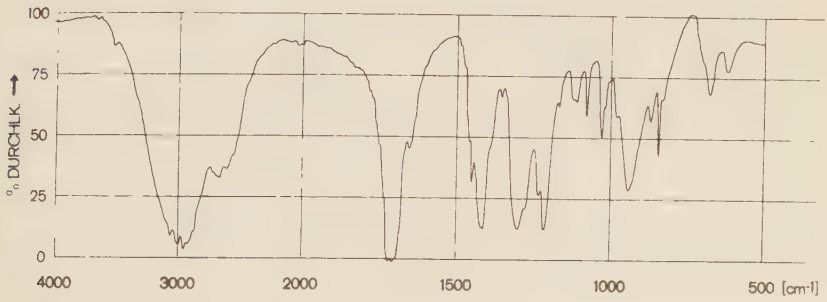
60 MHz, C_6D_6, C_6H_6 : δ (ppm) = -0,15 (m, 1H)
1,05 (d, CH_3)
0,58-1,30 (m; 3H)
2,30 (d, 1-CH_2, ^3J = 6,0 Hz)
11,55 (s, COO<u>H</u>)

Abb. 28:

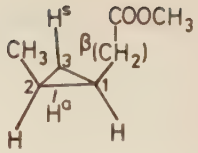


IR (neat): 3500-2400 cm^{-1} (COOH); 1710 cm^{-1} (C=O); 1230 cm^{-1} (C-O

Abb. 29:



5.1.28. (cis-2-Methylcyclopropyl)-essigsäure-methylester 48



572,6 mg (5 mmol) 47 wurden mit frisch hergestelltem Diazomethan[58] in Ether umgesetzt bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Der Ether wurde abgezogen und der Rückstand durch präparative GC-Tennung (2 m 20% DEGS, T = 120°C, t_R (48) = 12 min) gereinigt (70% 48; 30% nicht identifiziertes Nebenprodukt).

Ausbeute: 400 mg (64% d.Th.)

MS: m/e = 128 (M^+)

Analyse: $C_7H_{12}O_2$ ber. 128,0838 gef. 128,0833 (massensp.)

^{1}H-NMR

60 MHz, C_6D_6, C_6H_6 : δ (ppm) = -0,20 (m, 1H)
0,55-1,25 (m, 6H)
2,22 (d, 1-CH_2, ^3J = 7 Hz)
3,48 (s, OCH_3)

250 MHz, C_6D_6 : δ (ppm) = -0,28 (m, 3-H^s)
(Abb.5, S. 35) 0,64 (m, 3-H^a)
0,74 (m, 2-H)
0,93 (d, 2-CH_3, ^3J = 6,1 Hz)
1,08 (m, 1-H)
2,16 (m, 1-CH_2)
3,43 (s, OCH_3)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

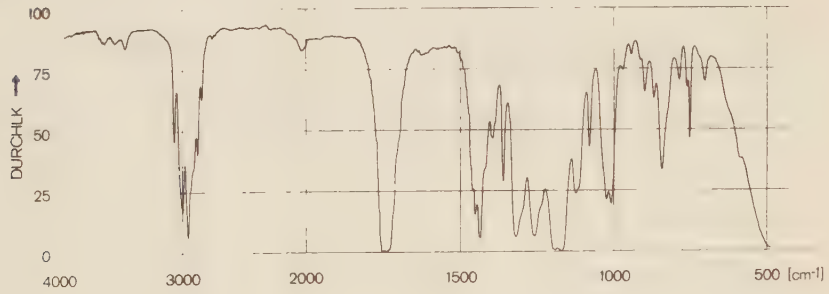
1.) 3-H^s bei δ = -0,28ppm ⟶ Triplett bei δ = 0,64ppm für 3-H^a
mit $^3J_{c,1H,3H^a} = {}^3J_{c,2H,3H^a}$ = 8,1 Hz

2.) 3-H^a bei δ = 0,64ppm ⟶ Dublett bei δ = -0,28ppm für 3-H^s
mit $^3J_{t,3H^s,1H} = {}^3J_{t,3H^s,2H}$ = 4,4 Hz

3.) 1-H bei δ = 1,08ppm ⟶ Dublett bei δ = 2,16ppm für 1-CH_2
mit ^2J = 17,6 Hz

IR (neat): 3070, 3000, 2950 cm^{-1} (-C-H); 1750 cm^{-1} (C=O);
1170 cm^{-1} (C-O)

Abb. 30:



5.2.1. p-Toluolsulfonylazid 116[79)]

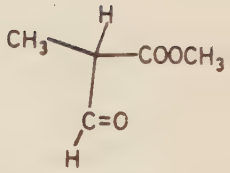
Eine Lösung aus 71,5 g (1,1 mol) Natriumazid in 200 ml Wasser wird in einem 2 l-Erlenmeyer-Kolben vorgelegt und mit 400 ml 95 proz. Ethanol verdünnt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren eine warme (45°C) Lösung aus 190,5 g (1,0 mol) Toluolsulfonylchlorid in 100 ml 95 proz. Ethanol hinzugefügt. Während der Zugabe fällt Natriumchlorid aus, und die Reaktionslösung bekommt eine hellbraune Farbe. Nachdem diese Mischung 2,5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt wurde, erfolgte das Abziehen des Lösungsmittels bei 35°C und 15 Torr am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird im Scheidetrichter mit 1,2 l Wasser gemischt und das ölige Toluolsulfonylazid (untere Phase) abgetrennt. Nach zweimaligem Waschen des Öls mit je 100 ml Wasser wird über Natriumsulfat getrocknet. Filtration durch einen Büchner-Trichter ergab 154,8 g Toluolsulfonylazid (79%) als farbloses Öl, das im Kühlschrank vollständig kristallisierte (Schmp. +5°C). (Lit. Ausb.: 81%)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ(ppm) = 2,47 (s, CH_3)
7,55 (q, Ar-H)

IR (5% CCl_4): 2120 cm^{-1} ($-N_3$)

5.2.2. α-Formylpropionsäuremethylester 69[49)]



In einem 2 l-Dreihalskolben stellt man aus 46 g (2,0 mol) Natrium in 1000 ml Toluol eine Natriumsuspension her. Das Lösungsmittel wird abgesaugt und die Natriumsuspension mit Ether (abs.) gewaschen. Anschliessend wurde eine Mischung aus 176 g (2,0 mol) Propionsäuremethylester 67 und 360 g (6,0 mol) Ameisensäuremethylester 68 in 1000 ml Ether so zu der Suspension zugetropft, daß die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden konnte. Innerhalb 48 Stdn. fällt das weiß gefärbte Natriumsalz von 69 aus. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung mit 180 g (3,0 mol) Essigsäure in 200 g Eis angesäuert. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden kurz (!) mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde abgezogen und der Rückstand fraktioniert.

Kp_{760}: 120-140°C

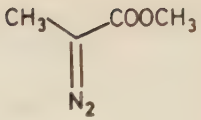
Ausbeute: 51,6 g (25% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,31 (d, 3H, ^3J = 7 Hz)
1,62 (d, 3H, J = 1,5 Hz)
2,33 (s, 1H)
3,33 (s, 1H)
3,71 (s, OCH_3)
7,10 (s, 1H)
11,05 (d, 1H, J = 12,5 Hz)

Aus der Integration der Methylsignale ermitteltes Isomerenverhältnis: 54% 69a 46% 69b

5.2.3. 2-Diazopropionsäuremethylester 70[50]



Eine Lösung aus 25,4 g (0,22 mol) 69 und 40,4 g (0,4 mol) Triethylamin in 500 ml Methylenchlorid wird unter Rühren und Kühlen im Eisbad tropfenweise mit 39,6 g (0,2 mol) Toluolsulfonylazid 79 versetzt, wobei sich die Reaktionstemperatur um +5°C bewegen sollte. Man entfernt das Kältebad und rührt bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Umsetzung von 79, was ca. 3 Stdn. beanspruchte. Dann schüttelt man das Reaktionsgemisch mit 20 g Kaliumhydroxid in 500 ml Wasser aus, wäscht mit 500 ml Wasser nach, trocknet über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei 30°C/ 15 Torr. Der verbleibende rohe Ester 70 wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen destilliert.

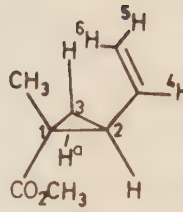
Kp_{15}: 48°C (Lit. 48°C)

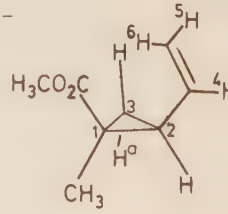
Ausbeute: 14 g (62% d.Th.) (Lit. 70%)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,95 (s, CH_3)
3,73 (s, OCH_3)

5.2.4. E- und Z-1-Methyl-2-vinylcyclopropan-1-carbonsäuremethylester 63, 71





11,46 g (0,1 mol) 70 und 3 g Benzophenon in 54 g (1,0 mol; 90 ml) am Rückfluß (Trockeneiskühler) siedendem 1,3-Butadien wurden in Quarzphotolyse-Apparatur bei 0°C 12 Stdn. mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde am frei werdenden Stickstoff überprüft. Nach Ablauf der Reaktionszeit (ca. 12 Stdn.) wurde das Butadien abgedampft und der Rückstand in Ether aufgenommen. Bei der anschließenden Destillation erhält man das gewünschte Isomeren-Gemisch als gelbliches Öl.

Kp_{12}: 58-60°C

Ausbeute: 4,79 g (38% bezogen auf 70)

Aus der Integration der Estermethylsignale im ^{1}H-NMR-Spektrum wurde das Verhältnis der E- und Z-Isomeren bestimmt zu:

57% 63 43% 71

Die vollständige Trennung der Isomeren erfolgte durch präparative GC-Trennung (2 m 25% QF-1, T = 80°C, t_R (63) = 6 min, t_R (71) = 3 min)

MS: m/e = 140 (M^+)

Analyse: $C_8H_{12}O_2$ ber. 140,076 gef. 140,083 (massensp.)

^{1}H-NMR (E-Isomeres 63)

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 0,55-0,88 (m, 1H)
1,23 (s, CH_3)
1,30-1,62 (m, 1H)
1,87-2,30 (m, 1H)
3,65 (s, OCH_3)
4,92-5,58 (m, 3H Olef.)

250 MHz, C_6D_6, TMS: δ (ppm) = 0,44 (m, 3-H^s)
1,22 (s, 1-CH_3)
1,54 (dd, 3-H^a)
2,27 (q, 2-H)
3,30 (s, OCH_3)
4,98 (d, ^{5}H)
5,04 (d, ^{6}H, ^2J = 1,38 Hz)
5,32 (m, ^{4}H)

(Abb. 6, S. 52)

Doppelresonanz:

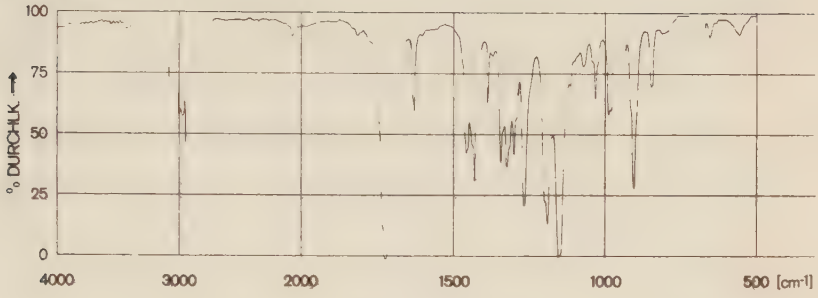
Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 2-H bei δ = 2,27ppm → dd bei δ = 5,32ppm für ^{4}H mit $^3J_{t,4,6}$ = 16,67 Hz; $^3J_{c,4,5}$ = 10,0 Hz
Dublett bei δ = 1,54ppm für 3-H^a mit $^2J_{3H^a,3H^s}$ = 3,78 Hz

2.) 3-H^s bei δ = 0,44ppm → Triplett bei δ = 2,27ppm für 2-H mit $^3J_{2H,^4H}$ = 8,56 Hz
Dublett bei δ = 1,54ppm für 3-H^a mit $^3J_{c,2H,3H^a}$ = 8,69 Hz

IR (5% CCl_4): 1730 cm^{-1} (C=O); 1190, 1150 cm^{-1} (C-O)

Abb. 31:



^{1}H-NMR (Z-Isomeres 71)

250 MHz, C_6D_6, TMS : δ (ppm) = 0,67 (dd, 3-H^s)
1,17 (s, 1-CH_3)
(Abb. 6, S. 52) 1,46 (m, 3-H^a)
1,57 (m, 2-H)
3,32 (s, OCH_3)
5,05 (d, ^{5}H, $^2J_{5_H, 6_H}$ = 2,19 Hz)
5,10 (d, ^{6}H)
6,01 (m, ^{4}H)

Kopplungskonstanten:

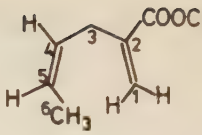
$^3J_{t, 2H, 3H^s} = {}^2J_{3H^s, 3H^a} = 4,22$ Hz

$^3J_{c, 2H, 3H^a} = 8,27$ Hz

$^3J4_{H, 6_H} = 32,5$ Hz

$^3J5_{H, 4_H} = 22,19$ Hz

5.2.5. 1,4-Hexadien-2-carbonsäuremethylester 64



Eine Ampulle (25 ml) wurde mit 100 mg 63 in 1 ml Pentan gefüllt, unter Vakuum abgeschmolzen und 20 Stdn. in einem Heißluftthermostaten bei 180°C thermolysiert. Nach dem Abkühlen der Ampulle wurde der Inhalt gaschromatographisch analysiert. Es bildete sich nur ein neues Produkt, das präparativ vom Startmaterial 63 getrennt wurde (5 m 20% OV 25, T = 140°C).

Der Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit dem einer authentischen Probe (s. Kap. 5.2.12.) zeigte eine völlige Übereinstimmung der Signale. Außerdem zeigten die Retentionszeiten beider Proben auf zwei Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität diegleiche Übereinstimmung (a. OV 101, T = 110°C, t_R = 380 und 381 s; b. Marlophen 814, T = 110°C, t_R = 504 und 506 s).

Die Identifizierung von 64 ist damit gesichert.

5.2.6. 2-Butin-4-ol 77[53)]

In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rührer, Trockeneiskühler und Gaseinleitungsrohr wurde 1 l Ammoniak bei einer Temperatur von -70°C einkondensiert. Anschließend erfolgte die Zugabe von 10,4 g (1,5 mol) Lithiumgranulat, das sich sofort unter Bildung des tief-blau gefärbten Komplexes löste. Die Lösung wurde bei -33°C bis zur Bildung des weiß-gefärbten Lithiumamids kräftig gerührt (ca. 30 min). Anschließend wurden

42 g (0,75 mol) Propagylalkohol 32 in 100 ml Tetrahydrofuran zugegeben, wobei die Lösung eine dunkelgraue Färbung annahm. Nach 60 min erfolgte die Zugabe von 61,6 g (0,45 mol) Methyljodid in 500 ml THF. Das Kühlbad wurde entfernt und die Mischung 8 Stdn. unter Rückfluß des Ammoniaks stehengelassen. Der Ammoniak wurde anschließend über Nacht abgedampft und unter Eiskühlung soviel 10 proz. Salzsäure zugegeben, bis sich das ausgefallene Salz löste. Extraktion mit Ether und Trocknung der organischen Phasen über Magnesiumsulfat ergab nach Abziehen der Lösungsmittel des gewünschte Rohprodukt. Durch Kurzwegdestillation im Wasserstrahlvakuum erhielt man reines 77.

Kp_{12}: 55°C

Ausbeute: 31 g (57% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,85 (s, CH_3)
4,18 (m, CH_2OH)

4,4,4-Trideutero-2-butin-4-ol 77-d_3

Analog der Vorschrift für die Stammverbindung 77 erhielt man bei Umsatz von 21 g (0,38 mol) 32 in 50 ml THF mit 0,75 mol Lithiumamid (aus 5,2 g Lithium in 500 ml Ammoniak) und 32,63 g (0,23 mol) Methyljodid-d_3 in 250 ml THF das gewünschte Produkt.

Kp_{12}: 56°C

Ausbeute: 17,8 g (65% d.Th.)

MS: m/e = 73 (M^+)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 3,93 (s, OH)
4,17 (s, CH_2)

5.2.7. 4-Brom-2-butin 78

Zu einem Gemisch aus 3,15 g (45 mmol) 77, 12,5 ml Ether und 0,25 ml Pyridin wurden bei einer Temperatur von -35 bis -30°C in einem 50 ml-Dreihalskolben 4,33 g (16 mmol) Phosphortribromid innerhalb 15 min im Argonstrom zugetropft. Man hält danach die Temperatur 2 Stdn. bei -30°C und läßt innerhalb 3 Stdn. auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich eine zweite Phase, vermutlich phosphorige Säure, absetzt. Während weiterer 30 min wird auf 40°C erhitzt, darauf das Gemisch in 25 ml ges. Natriumchlorid-Lösung gegossen und die organische obere Schicht abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit wenig Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und der größte Teil des Ethers durch eine 25 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.

Kp_{12}: 52°C

Ausbeute: 4,1 g (66% d.Th.)

MS: m/e = 133 (M^+)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 1,87 (t, CH_3, J = 2,5 Hz)
3,82 (q, CH_2)

1,1,1-Trideutero-4-brom-2-butin 78-d_3

Analog zu der Vorschrift für die Stammverbindung 78 erhielt man bei der Reaktion von 14 g (0,19 mol) 77-d_3 in 50 ml Ether, 1,1 ml Pyridin und 18,45 g (0,07 mol) Phosphortribromid des gewünschte Produkt.

Kp_{12}: 55°C

Ausbeute: 15,6 g (65% d.Th)

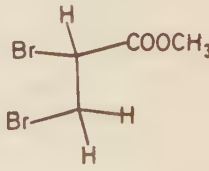
MS: m/e = 136 (M^+)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 3,83 (s, CH_2)

IR (5% CCl_4): 3280 cm^{-1} (≡C-H); 2240 cm^{-1} (C≡C)

5.2.8. 2,3-Dibrompropionsäuremethylester 117[80]



Zu 86 g (1,0 mol) Acrylsäuremethylester wurden im 250 ml-Dreihalskolben unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise 160 g (1,0 mol) Brom zugegeben (Innentemperatur: +10°C). Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur nachgerührt, wobei sich die Lösung vollständig entfärbte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch im Wasserstrahlvakuum destilliert.

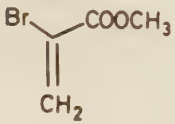
Kp_{12}: 89,5°C

Ausbeute: 243 g (98,6% d.Th.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 3,40-4,13 (m, 2H)
3,85 (s, OCH_3)
4,48 (t, 1H)

5.2.9. 2-Bromacrylsäuremethylester 79



25,9 g (0,1 mol) 117 und 19,35 g (0,15 mol) Chinolin wurden 10 min unter heftigem Rühren auf 80°C in einer Argonatmosphäre erhitzt, wobei die Lösung eine dunkelrote Färbung annahm. Anschließend wurde bei der gleichen Temperatur das Produkt im Wasserstrahlvakuum aus der Reaktionsmischung herausdestilliert.

Kp_{12}: 55-58°C

Ausbeute 13,2 g (80% d.Th.)

MS: m/e = 165 (M^+)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 3,83 (s, OCH_3)
6,25 (d, 1H)
6,97 (d, 1H, ^2J = 1,5 Hz)

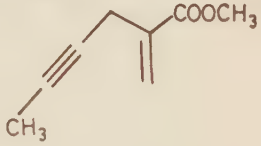
5.2.10. Kupferbutylacetylen 118[81)]

Eine Mischung aus 25 g (0,1 mol) Kupfer-(II)sulfatpentahydrat und 100 ml einer 25 proz. Ammoniumhydroxid-Lösung wurde kurze Zeit im 2 l-Erlenmeyer-Kolben gerührt.

Nach Zugabe von 400 ml Wasser und 14 g (0,2 mol) Hydroxylaminhydrochlorid bekam die tiefblaue Lösung eine hellere Farbe. Nach ca. 5 min wurden 8,2 g (0,1 mol) 1-Hexin in 500 ml Ethanol hinzugefügt. Das gelb-gefärbte Acetylid wurde sofort gebildet. Der Niederschlag wurde abfiltriert und viermal gründlich auf einer G-2-Fritte mit jeweils 100 ml Portionen Wasser, Ethanol und Ether gewaschen. Der Feststoff wurde anschließend 4 Stdn. bei 65°C Badtemperatur im Wasserstrahlvakuum am Rotationsverdampfer getrocknet.

Ausbeute: 7,5 g (52% d.Th.)

5.2.11. 1-Hexen-4-in-2-carbonsäuremethylester 80[52)]



Zu einer Suspension aus 14,5 g (0,1 mol) 118 in 600 ml Ether wurden im 1 l-Dreihalskolben bei -30°C 75,8 ml einer 1,32 M Methyllithium-Ether-Lösung hinzugefügt. Es entstand eine hellgrüne Mischung. Nach 30 min wurde bei einer Temperatur von -78°C eine Ether-Lösung aus 8,25 g (0,05 mol) frisch destilliertem Ester 79 zugegeben. Dabei fiel ein dunkel-gelb gefärbter Niederschlag aus. Nach weiteren 90 min bei -78°C wurden 4,52 g (0,034 mol) Brombutin 78 addiert. Die Mischung wurde dann über Nacht bei -78°C gerührt, anschließend mit 10 proz. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und mit Ether extrahiert. Die gesammelten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel

am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt.

$Kp_{0,01}$: 35°C

Ausbeute: 2,9 g (62% bezogen auf 78)

Vollständig reinen Ester 80 erhielt man durch GC-Trennung(2 m 10% QF-1, T = 90°C).

MS: m/e = 138 (M^+)

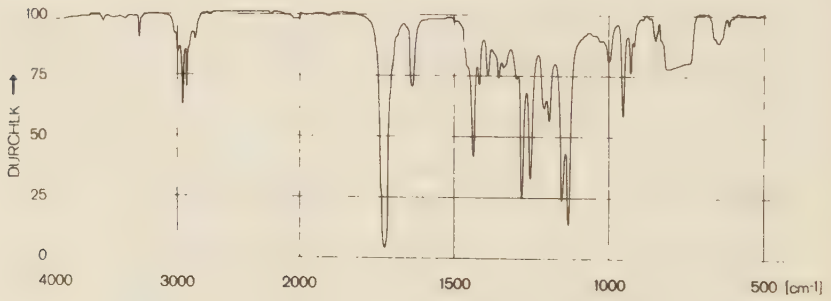
^{1}H-NMR

60 MHz,CCl_4,TMS : δ (ppm) = 1,83 (t, CH_3, J = 2,5 Hz)
3,10 (m, 3-CH_2)
3,72 (s, OCH_3)
5,95 (m, 1-H)
6,23 (m, 1-H)

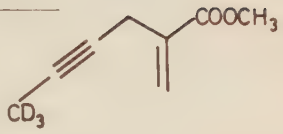
(Abb. 34)

IR (5% CCl_4): 3000 cm^{-1} (=C-H); 2960, 2920 cm^{-1} (-C-H); 2240 cm^{-1} (C≡C); 1725 cm^{-1} (C=O); 1130 cm^{-1} (C-O); 955 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

Abb. 32:



6,6,6-Trideutero-1-hexen-4-in-2-carbonsäure-methylester 80-d_3



Analog zu der Vorschrift für die undeuterierte Stammverbindung 80 erhielt man bei Umsatz von 4,63 g (34 mmol) 78-d_3 mit den unter 5.2.11. angegebenen Reagentien den gewünschten Ester.

$Kp_{0,01}$: 35°C

Ausbeute: 2,67 g (50% bezogen auf 78-d_3)

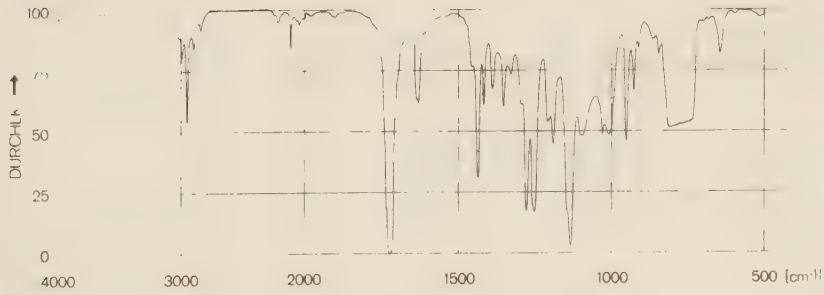
Vollständig reinen Ester erhielt man durch GC-Trennung (2 m 5% DEGS, T = 110°C.

MS: m/e = 141 (M^+)

Analyse: $C_8H_7D_3O_2$ ber. 141,0877 gef. 141,0873 (massensp.)

IR (5% CCl_4): 3000 cm^{-1} (=C-H); 2950, 2900 cm^{-1} (-C-H); 2220 cm^{-1} (C≡C); 2120 cm^{-1} (C-D); 1725 cm^{-1} (C=O); 1135 cm^{-1} (C-O); 950 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

Abb. 33:

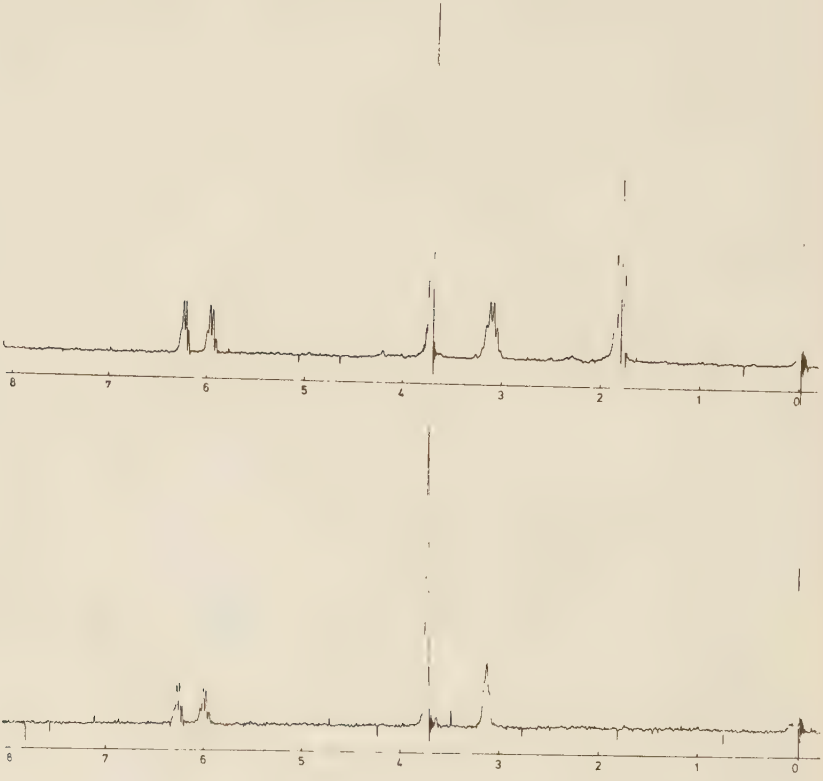


^{1}H-NMR

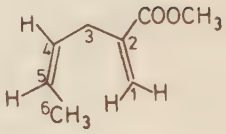
60 MHz, CCl_4, TMS : δ (ppm) = 3,12 (s, 3-CH_2)
3,72 (s, OCH_3)
5,98 (m, 1-H)
6,25 (m, 1-H)

(Abb. 34)

Abb. 34: Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren von 8Ö und 8Ö-d_3



5.2.12. cis-1,4-Hexadien-2-carbonsäuremethylester 64



Zu einer Suspension aus 100 mg 10 proz. Pd/C-Katalysator in 60 ml THF werden nach Vorhydrierung in einer Wasserstoffatmosphäre 1,14 g (8 mmol) 80 durch ein Septum zugespritzt. Die Wasserstoff-Aufnahme setzte sofort ein. Nach Aufnahme der äquimolaren Menge Gas wurde die Reaktion gestoppt, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt.

$Kp_{0,01}$: 35°C

Ausbeute: 0,97 g (86%)

Vollständig reiner Ester 80 erhielt man durch zweimalige GC-Trennung (a. 2 m 25 % QF-1, T = 100°C; b. 3 m 10% DEGS, T = 100°C)

MS: m/e = 140 (M^+)

Analyse: $C_8H_{12}O_2$ ber. 140,080 gef. 140,082 (massensp.)

^{1}H-NMR

60 MHz, C_6D_6, TMS : (Abb. 9, S. 72)

δ (ppm) =		
1,52	(d, 6-CH_3, ^3J = 5 Hz)	
3,07	(d, 3-CH_2)	
3,45	(s, OCH_3)	
5,30-5,67	(m, 3H)	
6,17	(m, 1H)	

250 MHz, C_6D_6, TMS : δ (ppm) = 1,48 (d, 6-CH_3, $^3J_{5H,CH_3}$ = 5,31 Hz)
(Abb. 7, S. 58) 3,08 (d, 3-CH_2, $^3J_{4H,CH_2}$ = 5,85 Hz)
3,36 (s, OCH_3)
5,31 (d, 1-H, $^2J_{1H}$ = 1,63 Hz)
5,44 (m, 4-H, 5-H, ^3J = 9,58 Hz)
6,15 (d, 1-H)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

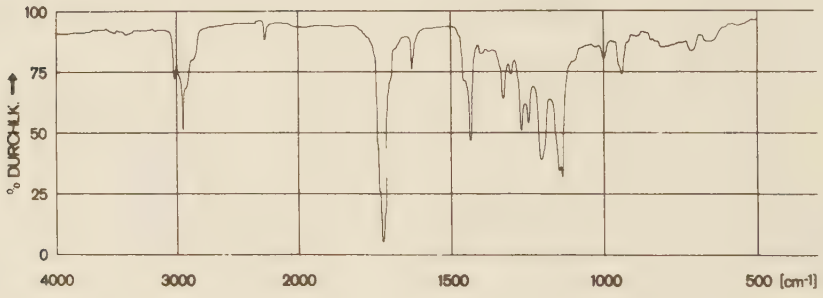
1.) 1-H^t bei δ = 5,31ppm — Singulett bei δ = 6,15ppm für 1-H^c

2.) 4H,5H bei δ = 5,44ppm — Singulett bei δ = 1,48ppm für 6-CH_3
Singulett bei δ = 3,08ppm für 3-CH_2

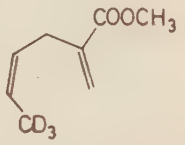
3.) 1-H^c bei δ = 6,15ppm — Triplett bei δ = 5,31ppm für 1-H^t
mit $J_{1H^t,3H}$ = 1,59 Hz

IR (neat): 3020 cm^{-1} (=C-H); 2850 cm^{-1} (-C-H); 1720 cm^{-1} (C=O); 1140 cm^{-1} (C-O); 940 cm^{-1} (CH_2=CR_2); 725 cm^{-1} (cis-Olefin)

Abb. 35:



6,6,6-Trideutero-cis-1,4-hexadien-2-carbonsäuremethylester 81



Analog zu der Vorschrift für die undeuterierte Stammverbindung 64 erhielt man bei der Hydrierung von 0,9 g (6,4 mmol) 80-d_3 die gewünschte Verbindung, verunreinigt durch 15% eines nicht identifizierten Produkts. Reines 81 erhielt man durch zweimalige GC-Trennung (a. 3 m 10% DEGS, T = 110°C; b. 4 m 10% TECP, T = 100°C).

Ausbeute: 0,73 g (80%)

MS: m/e = 143 (M^+)

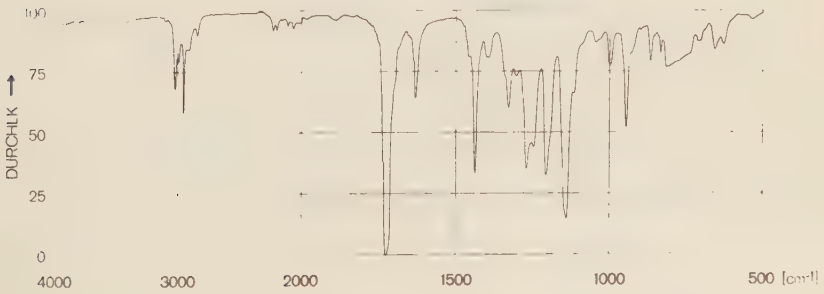
Analyse: $C_8H_9D_3O_2$ ber. 143,1034 gef. 143,1030 (massensp.)

^{1}H-NMR

60 MHz, C_6D_6, TMS : (Abb. 9, S. 72)

δ (ppm) =	3,08	(d, 3-CH_2)
	3,43	(s, OCH_3)
	5,33-5,60	(m, 1-H^t, 4-H, 5-H)
	6,17	(m, 1-H^c)

IR (neat): 3020 cm^{-1} (=C-H); 2960 cm^{-1} (-C-H); 2240, 2200, 2120, 2070 cm^{-1} (C-D); 1725 cm^{-1} (C=O); 1140 cm^{-1} (C-O); 960 cm^{-1} (CH_2=CR_2); 630, 660 cm^{-1} (cis-Olef.)



5.2.13. cis,trans-1,3-Pentadien

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Zincke-Destillationsaufsatz wurden 80 ml 48 gew.proz. ortho-Phosphorsäure vorgelegt. Die Temperatur wurde auf 80°C gebracht und anschließend 86 g (1,0 mol) 2-Penten-4-ol 115 (Kap. 5.1.14) langsam im Argonstrom zugetropft. Das augenblicklich überdestillierende 1,3-Pentadien wurde in einer mit Trockeneis gekühlten Vorlage aufgefangen.

Kp_{760}: 42-45°C

Ausbeute: 50 g (74% d.Th.)

Gaschromatographisch bestimmtes Isomerenverhältnis:

11,7% cis (t_R = 246 s); 88,3% trans (t_R = 236 s)

Photochemische Isomerisierung von 1,3-Pentadien

Eine 20 proz. Lösung von 1,3-Pentadien in 95 proz. Ethanol wird bei -4°C 15 Stdn. in einer Pyrex-Apparatur Benzophenon-sensibilisiert mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Philips HPK 125) bestrahlt. Die Isomerisierung kann gaschromatographisch verfolgt werden (40 m Marlophen Glaskapillarsäule, T = 25°C). Anschließend wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und der Kohlenwasserstoff im Scheidetrichter abgetrennt.

Gaschromatographisch bestimmtes Isomerenverhältnis:

39,0% cis 61% trans

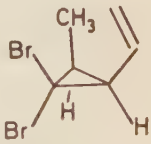
5.2.14. cis-1,3-Pentadien

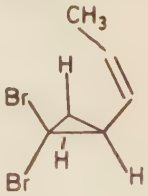
In einem 250 ml-Dreihalskolben wurden 61 g (0,62 mol) Maleinsäureanhydrid und 0,7 g Pikrinsäure bei 55°C Badtemperatur geschmolzen. Anschließend wurden 68 g (1,0 mol) cis,trans-1,3-Pentadien innerhalb einer Stunde so rasch zugetropft, daß die Mischung mäßig siedete. Nach weiteren 2 Stdn. bei der gleichen Temperatur wurde das cis-1,3-Pentadien über eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert.

Kp_{760}: 44°C

Ausbeute: 12,5 g (47% bezogen auf Pentadiengemisch)

5.2.15. 3,3-Dibrom-2-vinyl-1-Methylcyclopropan + 3,3-Dibrom-2-(propenyl)-cyclopropan 82[54]





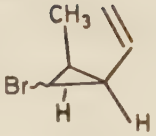
12,32 g (0,1 mol) Kalium-tert-butylat suspendierte man unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Lösung aus 6,8 g (0,1 mol) cis-1,3-Pentadien in 90 ml Pentan (abs.) und tropfte unter Rühren bei -15 bis -20°C Innentemperatur 30,3 g (0,12 mol) Bromoform zu. Danach rührte man 3 Stdn. bei 0 bis 5°C, setzte anschließend vorsichtig Wasser zu und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde mit Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde destilliert.

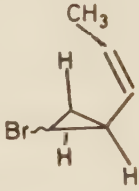
Kp_{15}: 85°C

Ausbeute: 13,5 g (57% d.Th.)

MS: m/e = 240 (M^+)

5.2.16. 3-Brom-2-vinyl-1-methylcyclopropan + 3-Brom-2-(propenyl)-cyclopropan 83[56)]





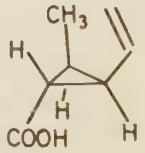
In einem 50 ml-Zweihalskolben wurden im Argonstrom zu 13 g (56 mmol) 82 langsam 16,31 g (56 mmol) Tri-n-butylzinnhydrid hinzugetropft. Die Reaktion erfährt eine leichte Wärmetönung. Anschließend hält man noch 1 Std. bei 30°C und destilliert dann das Produkt aus der Reaktionsmischung heraus.

Kp_{15}: 75°C

Ausbeute: 5,16 g (57% d.Th.)

MS: m/e = 161 (M^+)

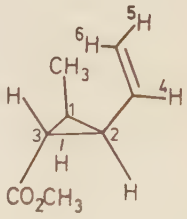
5.2.17. 1t-Vinyl-2t-methyl-3c-carboxy-(1r-H)-cyclopropan 84[57)]



Zu 2,1 g (0,09 mol) mit einem Jodkristall angeätzter Magnesiumspäne wurde in einer Argonatmospäre ein Gemisch aus 3,5 g (0,02 mol) 83, 2,18 g (0,02 mol) Ethylbromid in 25 ml THF zugetropft. Nach zweistündigem Nachrühren, währenddessen die Re-

aktionsmischung milchig-trüb wurde, verdünnte man mit weiteren 25 ml THF, dekantierte von nicht umgesetzten Magnesiumspänen ab und tropfte unter Rühren die Lösung zu 25 g festem Kohlendioxid, das in einem auf -75°C gekühlten Kolben mit 30 ml Ether überschichtet war. Nach Auftauen der Lösung säuerte man mit 2-N-Salzsäure an. Die Phasen wurden getrennt, die wäßrige mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 10 proz. Kalilauge auf pH = 8 gebracht. Die wäßrig-alkalischen Extrakte wurden unter Eiskühlung mit ges. Natriumhydrogensulfat-Lösung angesäuert (pH = 2). Die ausgeschiedene Säure wurde mit Ether extrahiert und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen. Als Rückstand blieb die Carbonsäure zurück. Die Identifizierung erfolgte über die Darstellung ihres Esters. Ausbeute: 2,1 g (84% d.Th.)

5.2.18. 1t-Methyl-2t-vinyl-3c-carbmethoxy-(1r-H)-cyclopropan 65



Das Rohprodukt der Carbonsäure 84 wurde mit 20 ml Ether verdünnt. Anschließend erfolgte die Zugabe einer Lösung von Diazomethan[58] in Ether solange, bis keine Stickstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand durch Kurzwegdestillation gereinigt.

$Kp_{0,02}$: 55°C

Ausbeute: 1,95 g (84% d.Th.)

Laut GC-Analyse befanden sich in dem Reaktionsprodukt vier Substanzen im Verhältnis 49 : 31 : 15 : 5.

Die GC-Trennung der beiden Hauptprodukte erfolgte auf einer 2 m SE 30, T = 100°C, t_R (49%) = 7 min, t_R (31%) = 10 min.

Beide Fraktionen waren noch mit je einem Nebenprodukt verunreinigt. GC-Trennung: 5 m 20% OV 25, T = 140°C, t_R (49%) = 19 min, t_R (31%) = 23 min.

Die Fraktion mit 49% ist das Produkt 65, die mit 31% 85

MS: m/e = 140

Analyse: $C_7H_{12}O_2$ ber. 140,088 gef. 140,083 (massensp.)

^{1}H-NMR

80 MHz, C_6D_6: δ (ppm) = 0,86 (d, 1-CH_3, ^3J = 6,0 Hz)
1,48 (t, 3-H, ^3J = 4,4 Hz)
1,73 (m, 1-H)
2,31 (m, 2-H)
3,45 (s, OCH_3)
5,20 (m, ^{4}H, ^{5}H, ^{6}H)

250 MHz, C_6D_6, TMS: δ (ppm) = 0,79 (d, 1-CH_3, ^3J = 6,29 Hz)
(Abb. 8, S. 65) 1,41 (t, 3-H, $^3J_{t,3H,2H} = {}^3J_{t,3H,1H}$ = 4,76 Hz)
1,66 (m, 1-H)
2,26 (dt, 1-H)
3,37 (s, OCH_3)
5,03 (dd, ^{5}H, ^{6}H, ^2J= 2,0 Hz)
5,30 (m, ^{4}H)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 1-CH_3 bei δ = 0,79ppm $\longrightarrow$ dd bei δ = 1,66ppm für 1-H mit ^3J_c = 8,81 Hz, $^3J_{t,1H,3H}$ = 4,76 Hz

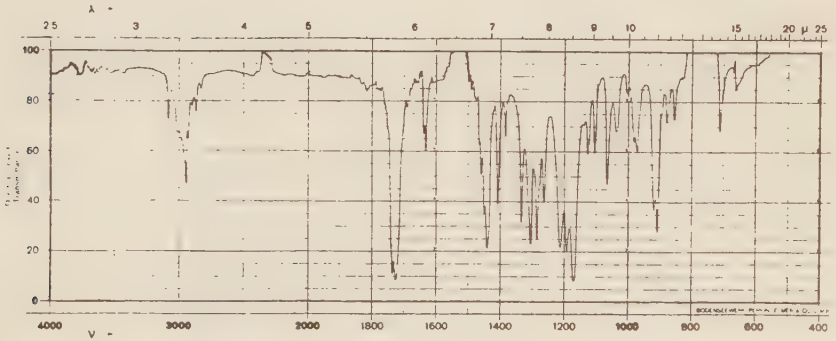
2.) 1-H bei δ = 1,66ppm $\longrightarrow$ Singulett bei δ = 0,79ppm für 1-CH_3

3.) 2-H bei δ = 2,26ppm $\longrightarrow$ Dublett bei δ = 1,41ppm für 3-H mit $^3J_{t,1H,3H}$ = 4,76 Hz
dd bei δ = 5,30ppm für ^{4}H mit $^3J_{4,5}$ = 10,24 Hz, $^3J_{4,6}$ = 17,14 Hz

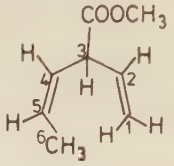
4.) 3-H bei δ = 1,41ppm $\longrightarrow$ Triplett bei δ = 2,26ppm für 1-H mit $^3J_{c,1H,2H}$ = 8,81 Hz

IR (5% CCl_4): 3080, 3005 cm^{-1} (=C-H); 2950 cm^{-1} (-C-H); 1725 cm^{-1} (C=O); 1170 cm^{-1} (C-O)

Abb. 36:



5.2.19. cis-1,4-Hexadien-3-carbonsäuremethylester 66



In eine Ampulle (25 ml) wurde eine Lösung aus 100 µl 65 in 0,5 ml Pentan eingefüllt und anschließend unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen. Die Thermolyse wurde in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 190°C 18 Stdn. durchgeführt. Die anschließende gaschromatographische Analyse ergab, daß sich das Hexadien 66 zu 78% gebildet hat, die übrigen 22% entfielen auf das Startmaterial 65. Die präparative GC-Trennung wurde durchgeführt mit: 2 m 15% SE 30, T = 120°C, t_R (66) = 10 min, t_R (65) = 15 min.

MS: m/e = 140 (M^+)

Analyse: $C_7H_{12}O_2$ ber. 140,088 gef. 140,085 (massensp.)

^{1}H-NMR

80 MHz, C_6D_6, TMS: δ(ppm) = 1,40 (d, 6-H, ^3J = 5 Hz)
3,30 (s, OCH_3)
4,08 (t, 3-H, ^3J = 8 Hz)
4,90-6,20 (m, 1-H, 2-H, 4-H, 5-H)

250 MHz, C_6D_6, TMS: δ(ppm) = 1,43 (dd, 6-H, ^3J = 5,1 Hz, ^4J = 2,07 Hz)
3,28 (s, OCH_3)
4,08 (t, 3-H, ^3J = 8,57 Hz)
5,03 (dd, 1-H)
5,49 (m, 5-H)
5,71 (m, 4-H)
6,01 (m, 2-H)

(Abb. 10, S. 80)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

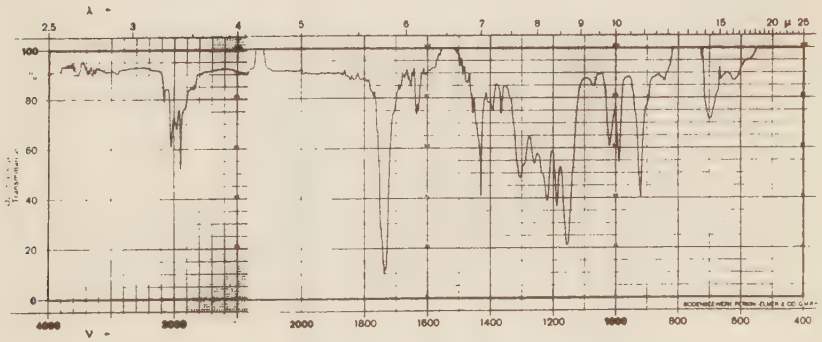
1.) 2-H bei δ = 6,01ppm ⟶ Dublett bei 4,08ppm für 3-H mit
$^3J_{3H,4H} = {}^3J_{3H,2H}$ = 8,57 Hz
Dublett bei 5,03ppm für 1-H mit
$^2J_{1H}$ = 2,86 Hz

2.) 3-H bei δ = 4,08ppm ⟶ dd bei δ = 6,01ppm für 2-H mit
$^3J_{1H^t,2H}$ = 17,14 Hz, ^3J_c = 10,0 Hz
Dublett bei δ = 5,71ppm für 4-H mit
$^3J_{c,4H,5H}$ = 10,48 Hz

3.) 5-H bei δ = 5,49ppm ⟶ Singulett bei δ = 1,43ppm für 6-H

IR (neat): 3080, 3020 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2950 cm^{-1} (-C-H);
1740 cm^{-1} (C=O); 1160 cm^{-1} (C-O); 920 cm^{-1} (CH_2=CR_2)

Abb. 37:



5.3.1. Kinetik der Umlagerung $\underline{\underline{3}} \rightleftharpoons \underline{\underline{4}}$

$\underline{\underline{3}}$ $\underline{\underline{4}}$

Die Thermolyse wurde in der stationären Gasphase in dem unter 4.5.1. beschriebenen System bei einer Temperatur von T = 173,85°C durchgeführt. Es wurden 200 µl einer 5 proz. Lösung von $\underline{\underline{3}}$ in Pentan in den Thermolysekolben transferiert. Nach verschiedenen Zeitintervallen wurde eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert (42 m Squalan Glaskapillar-Säule, T = 50°C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 zusammengestellt.

Die Produktausbeute wurde durch Vergleich der Flächenzahlen $(F_i)_t$ gegenüber der Flächenzahl $(F_1)_o$ ermittelt (PA in Tab.32).

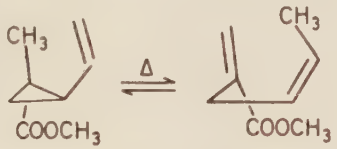
Tabelle 32:

T (°C)	t (s)	% $\underline{\underline{3}}$	% $\underline{\underline{4}}$	% PA
173,85	0	100,0	0	100,0
	1800	90,34	9,66	100,0
	3600	81,86	18,14	100,0
	5500	73,62	26,38	99,9
	7200	67,02	32,98	100,0
	9000	60,54	39,46	100,0
	14000	44,94	55,06	99,9
	18000	36,77	63,23	99,9
	21900	29,73	70,27	99,9
	25400	24,47	75,53	100,0
	30500	18,54	81,46	100,0
	84400	0		

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 3 wurde die spezifische Geschwindigkeitskonstante mit dem einfachen kinetischen Ansatz für eine irreversible Reaktion erster Ordnung nach der "least-square-Methode" ermittelt. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung.

$$k_{3,4} = (5{,}53 \pm 0{,}1)\ 10^{-5}\ s^{-1}$$

5.3.2. Kinetik der Umlagerung 63 ⇌ 64



63 64

Die Thermolyse wurde wiederum in dem in Kap. 4.5.1. ausführlich beschriebenen System durchgeführt. Der Temperaturbereich betrug 164,18 - 188,91°C. Es wurden 200 µl einer 5 proz. Lösung von 63 in den Thermolysekolben transferiert und nach verschiedenen Zeitintervallen eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert (35 m Marlophen 814 Glaskapillarsäule, T = 70°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 wiedergegeben.

Tabelle 33:

T (°C)	t (s)	% 63	% 64
164,18	0	100,0	0
	2600	78,70	21,30
	3700	71,62	28,38
	6000	58,72	41,28
	7300	52,51	47,49
	9100	44,97	55,03
	10800	38,67	61,33
	16500	23,58	76,42
	19700	17,88	82,12
	25700	10,51	89,49
	31900	6,13	93,87
170,31	0	100,0	0
	1500	79,50	20,50
	2000	74,06	25,94
	2600	68,42	31,58
	3700	58,63	41,37
	4300	54,01	45,99
	5300	46,84	53,16
	7200	35,78	64,22
	9000	27,88	72,12
	10400	22,71	77,29
	13100	15,56	84,44
	15900	10,51	89,49
	19300	6,47	93,53

T (°C)	t (s)	% 63	%64
180,48	0	100,0	0
	800	77,31	22,69
	1500	62,84	37,16
	2100	52,41	47,59
	3200	37,70	62,30
	4200	27,87	72,16
	4800	23,17	76,83
	5600	18,17	81,83
	6700	12,99	87,01
	8000	8,76	91,24
	9000	6,45	93,55
188,91	0	100,0	0
	800	63,27	36,73
	1400	45,45	54,55
	2000	32,46	67,55
	2600	23,16	76,84
	3200	16,55	83,47
	3900	11,19	88,81
	4500	8,02	91,98
	5100	5,80	94,21

Die Umlagerung erfolgte auch bei längerem Erhitzen und höheren Temperaturen nicht vollständig. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Hinreaktion 63 → 64 sowie der Rückreaktion 64 → 63 wurden unabhängig von diesen kinetischen Messungen bestimmt. Dazu wurden jeweils 20 µl einer 5 proz. Lösung von 63 bzw. 64 in Pentan in einer 25 ml Ampulle bei einem Druck von p = 0,01 Torr abgeschmolzen und bei verschiedenen Temperaturen 15 Halbwertszeiten thermolysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.

Tabelle 34: Gleichgewichtskonzentrationen von 63 und 64

T (°C)	Zeit (min)	Reaktion	Produktverhältnisse (%) GC-Säule A[a]		GC-Säule B[b]	
			63	64	63	64
220,0	2700	63 → 64	0,368	99,632	0,370	99,630
229,8	2600		0,376	99,624	0,372	99,628
248,9	2500		0,378	99,622	0,376	99,624
267,9	2500		0,377	99,623	0,378	99,622
246,5	2500	64 → 63	0,379	99,621	0,380	99,620
265,4	2500		0,377	99.623	0,381	99,619

a) GC-Säule-A: 45 m Glaskapillarsäule OV 101, T = 110°C

t_R (63) = 420 s; t_R (64) = 380 s

b) GC-Säule B: 32 m Glaskapillarsäule Marlophen 814, T = 110°C

t_R (63) = 606 s; t_R (64) = 504 s

Mittelwerte der Gleichgewichtskonzentrationen:

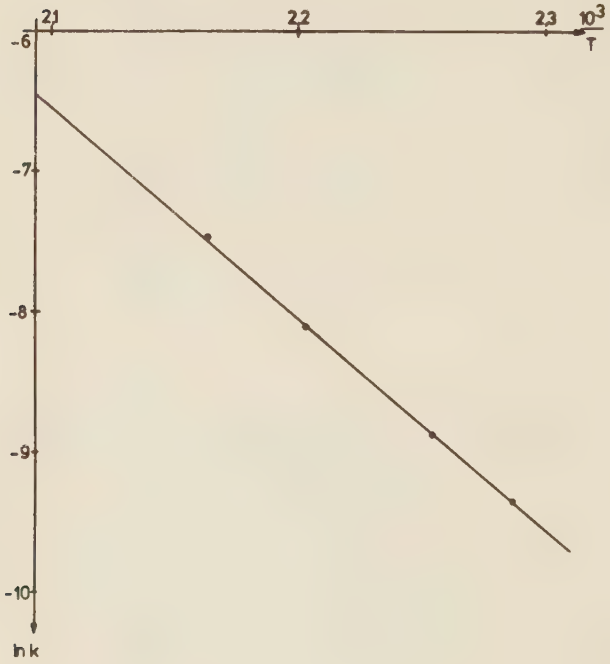
63 (c_g = 0,376%) 64 (c_g = 99,624%)

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 63 ergeben sich die in Tabelle 35 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die aufgrund der extremen Lage des Gleichgewichts unmittelbar mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet wurden. Für die Auswertung wurde ln c_o/c gegen die Zeit t aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 35: Kinetische Daten der Umlagerung 63 ⇌ 64

T (°C)	T (K)	$10^3/T$	$10^4 k_{63,64}$ (s^{-1})
164,18	437,33	2,287	0,873 ±0,012
170,31	443,46	2,255	1,411 ±0,003
180,48	453,63	2,204	3,036 ±0,004
188,91	462,06	2,164	5,587 ±0,011

Abb. 38: Arrhenius-Auftragung (ln k gegen $10^3/T$)



Arrheniusgleichung:

$$k_{\underline{\underline{63}},\underline{\underline{64}}} = 1{,}01\ 10^{11}\ \exp[-(30{,}143 \pm 0{,}02)\text{kcal/mol}\ /RT]\ \ s^{-1}$$

Aktivierungsparameter:

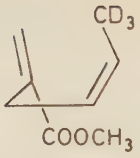
$T_m = 176{,}54^{o}C = 449{,}69\ K$

$\Delta H^{\neq}_{T_m} = 29{,}25\ \text{kcal/mol}$

$\Delta S^{\neq}_{T_m} = -10{,}99\ \text{cal/grd mol}$

$\Delta G^{\neq}_{T_m} = 34{,}19\ \text{kcal/mol}$

5.3.3. Thermolyse von 81a



In die für die Thermolyse verwendeten 25 ml Ampullen wurden jeweils 100 µl einer Lösung aus 0,4 g 81a in 2 ml Hexadeuterobenzol eingefüllt und nach Entgasen der Probe unter Vakuum (p = 0,01 Torr) abgeschmolzen. Die Thermolyse erfolgte in einem Heißlufttthermostaten in einem Temperaturbereich von 255,0 bis 287,0°C. Nach dem Herausnehmen aus dem Thermolyseofen wurden die Ampullen jeweils sofort in einem Trockeneis-Aceton-Kühlbad abgeschreckt, nach Wiederauftauen der Probe geöffnet, mit 200 µl C_6D_6 verdünnt und in ein NMR-Röhrchen überführt. Anschließend erfolgte die Aufnahme eines ^{1}H-NMR-Spektrums. Aus der Integration der Estermethyl-, Methylen- und Vinylsignale einerseits und des neu auftretenden Signals für die CH_nD_{3-n}-Gruppe in 81b und 81c andererseits wurden die Flächen der einzelnen NMR-Signale ermittelt. In Tabelle 36 sind die auf die CH_nD_{3-n}-Gruppe normierten Peakflächen aufgelistet.

Tabelle 36: Normierte Peakflächen der NMR-Signale

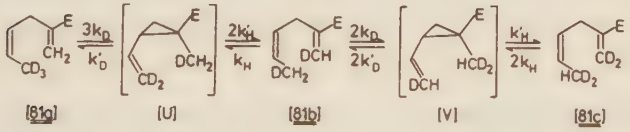
T (°C)	t (s)	ΣF_{OCH_3}	ΣF_{CH_2}	ΣF_{vinyl}	$F_{CH_nD_{3-n}}$
255,0	7800	30,40	21,20	40,40	1,0
	10980	27,19	18,33	35,56	
	40080	8,67	5,29	9,57	
	74200	5,61	3,72	6,17	
268,7	6900	27,3	18,0	32,9	1,0
	15900	7,9	5,1	9,1	
	33480	5,0	2,9	5,3	
	75720	3,7	2,2	3,2	
287,0	5220	8,8	5,7	10,9	1,0
	9900	7,6	4,7	7,5	
	14940	4,6	2,8	4,4	
	23580	3,7	2,3	3,5	

Die Konzentration von [81a] läßt sich nur dann aus den Daten aus Tabelle 36 ermitteln, wenn [81c] vernachlässigt werden kann. In Tabelle 37 sind daher die Konzentrationen von [81a] bis zu einem Absinken auf ca. 60% aufgeführt.

Tabelle 37: Konzentrationsverhältnis von [81a] und [81c] bis 40% Umsatz

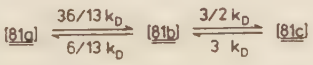
T (°C)	t (s)	% [81a]	% [81b]
255,0	0	100,0	0
	7800	90,93	9,27
	10980	89,07	10,93
	40080	63,24	36,76
268,7	0	100,0	0
	6900	88,69	11,31
	15900	61,31	38,69
287,0	0	100,0	0
	5220	65,12	34,88
	9900	57,11	42,89

Die Reaktionsfolge



[81a] [U] [81b] [V] [81c]

wurde zurückgeführt auf (s. Kap. 6.1.):



wobei ein kinetischer Isotopeneffekt von $k_H/k_D = 6$ [3] im betrachteten Temperaturbereich berücksichtigt wurde.

Die Reaktionsgeschwindigkeit k_D errechnete sich nach der von König[3] beschriebenen Methode, wenn [81c] = 0 gesetzt wurde, zu

$$k_D = \frac{0,82}{t} \lg \frac{352}{3,56\,[81a] - 5,8}$$

[81a] = Konzentration von 81a in %

Auf diese als Auswertungsmethode 1 in Tabelle 38 bezeichnete Weise ergaben sich die Geschwindigkeitskonstanten für die Deuteriumverschiebung, wobei k_D als Geschwindigkeitskonstante für eine einzelne Deuteriumverschiebung unter Berücksichtigung der statistischen Begebenheiten definiert ist.

Ein davon unabhängige Möglichkeit zur Bestimmung von k_D besteht darin, daß bei hohen Konzentrationenvon [81a] (>60%) die Umlagerung als irreversible Reaktion erster Ordnung betrachtet werden kann und somit dem Zeitgesetz erster Ordnung genügt. Die Steigung der Auftragung ($\ln c_o/c$ gegen t) entspricht dann dem Wert für $3k_D$. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind ebenfalls in Tabelle 38 aufgeführt (Auswertungsmethode 2).

Tabelle 38: Extrapolierte Geschwindigkeitskonstanten k_D

T (°C)	T (K)	Methode 1 $10^5\ k_D\ (s^{-1})$	Methode 2 $10^5\ k_D\ (s^{-1})$	optim. k_D-Werte $10^5\ k_D\ (s^{-1})$
255,0	528,15	0,3729	0,3798	0,36
268,65	540,80	1,1072	1,050	0,90
287,0	560,15	2,8960	2,6920	3,0

Aufgrund der Meßmethode (^{1}H-NMR-Spektroskopie) zeigen die so

ermittelten k_D-Werte keine sehr große Genauigkeit.
Die Konzentrationen von [81a], [81b], [81c] wurden mit Hilfe der k_D-Werte mit den Gleichungen (9 - 11) nach einer im Anhang (Kap. 6.1.) ausführlich beschriebenen Rechenmethode zu den jeweiligen Zeiten errechnet. Da sich die Zusammensetzung der drei Isomeren beim Auftreten aller drei Produkte experimentell aus den ^{1}H-NMR-Spektren prinzipiell nicht ermitteln ließ, wurden aus den mit k_D berechneten Konzentrationen [81a], [81b], [81c] die dazugehörigen, auf die CH_nD_{3-n}-Gruppe normierten Peakflächen der NMR-Signale berechnet (Gleichungen 12 - 14). Die Summe der Differenzen von beobachteten und berechneten Werten zum Quadrat dieser Peakflächen sollte im Vergleich mit den aus den Spektren entnommenen Daten möglichst gering sein. Durch Iteration dieses Berechnungsverfahrens, in dem die eingesetzten k_D-Werte solange variiert werden, bis diese Summe der Differenzen minimal ist, erhält man für die Geschwindigkeitskonstante k_D optimierte Werte, die mit in Tabelle 38 aufgeführt sind.

Tabelle 39: Berechnete Konzentrationen [81a], [81b], [81c]

T (°C)	t (s)	% [81a]	% [81b]	% [81c]
255,0	0	100,0	0	0
	7800	92,57	7,28	0,15
	10980	89,72	9,98	0,29
	40080	68,0	28,99	3,01
	74200	50,15	42,13	7,72
268,65	0	100,0	0	0
	6900	84,41	14,90	0,68
	15900	68,21	28,82	2,97
	33480	46,27	44,64	9,09
	75720	21,95	56,94	21,11
287,0	0	100,0	0	0
	5220	65,89	30,67	3,44
	9900	46,74	44,35	8,91
	14940	33,53	51,90	14,57
	23580	21,09	57,25	21,67

Tabelle 40: Gegenüberstellung der ber. und beob. Peakflächen der NMR-Signale

T	t	ΣF_{OCH_3}		ΣF_{CH_2}		ΣF_{vinyl}		$F_{CH_nD_{3-n}}$
(°C)	(s)	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	
255,0	7800	30,4	38,5	21,2	25,7	40,4	50,3	1,0
	10980	27,2	27,6	18,3	18,4	35,6	35,9	
	40080	8,7	8,4	5,3	5,6	9,6	10,1	
	74200	5,6	5,1	3,7	3,4	6,2	5,8	
268,65	6900	27,3	16,7	18,0	15,1	32,9	31,2	1,0
	15900	7,9	7,9	5,1	5,3	9,1	9,5	
	33480	5,0	4,4	2,9	3,0	5,3	4,9	
	75720	3,7	2,9	2,2	1,9	3,2	2,9	
287,0	5220	8,8	8,2	5,7	5,5	10,9	10,0	1,0
	9900	7,6	4,9	4,7	3,3	7,5	5,6	
	14940	4,6	3,8	2,8	2,5	4,4	4,0	
	23580	3,7	3,0	2,3	2,0	3,5	3,0	

Arrheniusgleichung:

$$k_D = 4{,}82\ 10^{10}\ \exp[-(38{,}98 \pm 0{,}40)\text{kcal/mol}\ /RT]\ s^{-1}$$

Aktivierungsparameter:

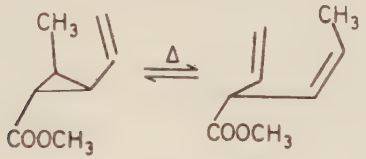
$T_m = 271{,}0^{\circ}C = 544{,}15\ K$

$\Delta H^{\ddagger}_{T_m} = 37{,}90$ kcal/mol

$\Delta S^{\ddagger}_{T_m} = -12{,}84$ cal/grd mol

$\Delta G^{\ddagger}_{T_m} = 44{,}88$ kcal/mol

5.3.4. Kinetik der Umlagerung 65 ⇌ 66



65 66

Die Thermolyse wurde wiederum in dem in Kap. 4.5.1. ausführlich beschriebenen System durchgeführt. Der Temperaturbereich betrug 173,41 - 236,77°C. Es wurden 200 µl einer 5 proz. Lösung von 65 in den Thermolysekolben transferiert und nach verschiedenen Zeitintervallen eine Probe entnommen und gaschromatographisch analysiert (35 m Marlophen 814 Glaskapillarsäule, T = 100°C.

Die Produktausbeute wurde nach der in Kap. 6.3. beschriebenen Methode gegen o-Xylol als internem Standard berechnet. Sie lag in allen Fällen zwischen 99,8 und 100,0%.

Tabelle 41: Thermolyseergebnisse der Umlagerung 65 ⇌ 66

T (°C)	t (s)	% 65	% 66
173,41	0	100,0	0
	4300	98,74	1,26
	9100	97,43	2,57
	25800	92,88	7,12
	61700	83,93	16,07
	81500	79,43	20,57
	94100	76,62	23,38
	146100	66,24	33,76
187,98	0	100,0	0
	1800	98,28	1,72
	3600	96,64	3,36
	5400	94,98	5,02
	7200	93,41	6,59
187,98	9000	91,85	8,15
	10800	90,28	9,72
	12600	88,76	11,24
	14400	87,31	12,69
	21600	81,57	18,43
	32400	73,69	26,31
	46800	64,24	35,76
	64900	54,12	45,88
	72000	50,61	49,39
	82800	45,66	54,34
	86400	44,21	55,79

T (°C)	t (s)	% 65	% 66
203,67	0	100,0	0
	1000	96,61	3,39
	2000	93,27	6,73
	2700	91,45	8,55
	3700	88,30	11,70
	5400	83,68	16,32
	7200	78,94	21,06
	9000	74,43	25,57
	10800	70,24	29,76
	12600	66,34	33 66
	14400	62,52	37,48
	16200	59,16	40,84
	19800	52,87	47,13
	24600	45,40	54,60
	29100	39,38	60,62
	43200	25,28	74,72
	75500	9,69	90,31
223,01	0	100,0	0
	900	88,24	11,76
	1800	78,45	21,55
	2700	69,47	30,53
	3600	61,55	38,45
	4500	54,57	45,43
	6700	40,63	59,37
	7200	38.03	61,97
	9000	30,06	69,94
	10800	23,77	76,23
	12600	18,93	81,07
	14400	15,08	84,92
	18600	9,16	90,84
	78800	1,60	98,40
	79200	1,55	98,45
	79600	1,57	98,43
	79900	1,58	98,42

T (°C)	t (s)	% 65	% 66
236,77	0	100,0	0
	60	97,85	2,15
	400	86,87	13,13
	700	78,31	21,69
	1000	70,50	29,50
	1300	63,52	36,48
	1600	57,23	42,77
	1900	51,61	48,39
	2200	46,51	53,49
	2500	41,97	58,03
	2800	37,87	62,13
	3100	34,21	65,79
	3400	30,72	64,28
	3700	27,88	72,12
	4000	25,22	74,78
	4300	22,81	77,19
	5000	18,10	81,90
	6000	13,13	86,87
	7100	9,37	90,63
	17200	1,60	98,40
	17800	1,54	98,46
	18200	1,67	98,33
	18700	1,50	98,50
245,94	150000	1,61	98,39
		1,62	98,38
		1,63	98,37
		1,56	98,44
267,40	150000	1,58	98,42
		1,54	98,46
		1,59	98,41
		1,57	98,43

Die Umlagerung erfolgte auch bei längerem Erhitzen und höheren Temperaturen nicht vollständig. Die Gleichgewichtskonzentration der Hinreaktion 65 ⟶ 66 ergibt sich aus Tabelle 41. Für die Rückreaktion 66 ⟶ 65 wurde sie unabhängig von diesen kinetischen Messungen durch Thermolyse von gaschromatographisch isoliertem 66 (GC-Reinheit: 99,9%) erhalten. Dazu wurden jeweils 20 µl einer 5 proz. Lösung von 66 in Pentan in einer

25 ml Ampulle bei einem Druck von p = 0,01 Torr abgeschmolzen und bei verschieden Temperaturen 15 Halbwertszeiten thermolysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 42 zusammengefaßt.

Tabelle 42: Gleichgewichtskonzentrationen von 65 und 66

T (°C)	Zeit (min)	Reaktion	Produktverh. (%) 65	66
223,0	2700	65⟶66	1,575	98,425
236,8	2500		1,578	98,422
245,9	2500		1,605	98,395
267,9	2500		1,570	98,430
245,9	2500	66⟶65	1,587	98,413
267,9	2500		1,557	98,443

GC-Säule: 32 m Marlophen 814 Glaskapillarsäule, T = 70°,

t_R (65) = 229 s, t_R (66) = 179 s

Mittelwerte der Gleichgewichtskonzentrationen:

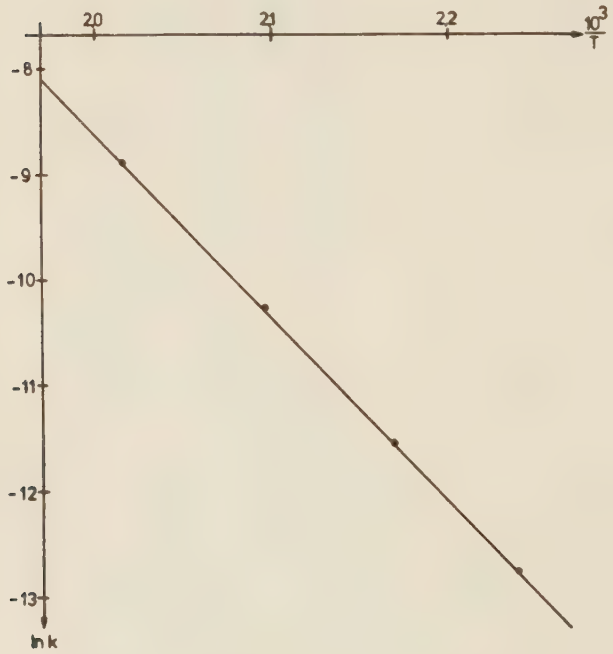
65 (c_g = 1,58%) 66 (c_g = 98,42%)

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von 65 ergeben sich die in Tabelle 43 aufgeführten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten, die aufgrund der Lage des Gleichgewichts unmittelbar mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet wurden. Für die Auswertung wurde ln c_o/c gegen die Zeit t aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen.

Tabelle 43: Kinetische Daten der Umlagerung $\underline{\underline{65}} \rightleftharpoons \underline{\underline{66}}$

T (°C)	T (K)	$10^3/T$	$10^5\ k_{\underline{\underline{65}},\underline{\underline{66}}}$ (s^{-1})
173,41	446,56	2,239	0,282 ±0,0
187,98	461,13	2,169	0,946 ±0,001
203,67	476,82	2,097	3,106 ±0,001
223,01	496,16	2,016	12,966 ±0,002
236,77	509,92	1,961	34,073 ±0,001

Abb. 39: Arrhenius-Auftragung (ln k gegen $10^3/T$)



Arrhenius-Gleichung:

$$k_{\underline{\underline{65}},\underline{\underline{66}}} = 1{,}49\ 10^{11}\ \exp[-(34{,}179 \pm 0{,}21)\text{kcal/mol}\ /RT]\ s^{-1}$$

Aktivierungsparameter:

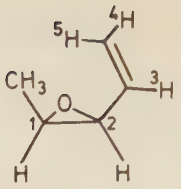
$T_m = 205{,}09^{\circ}C = 478{,}24\ K$

$\Delta H^{\neq}_{T_m} = 33{,}23$ kcal/mol

$\Delta S^{\neq}_{T_m} = -10{,}35$ cal/grd mol

$\Delta G^{\neq}_{T_m} = 38{,}18$ kcal/mol

5.4.1. cis-1-Methyl-2-vinyloxiran 8



Zu einer Lösung von 6,8 g 0,1 mol) cis-1,3-Pentadien (Kap. 5.2.14.) in 30 g Methylenchlorid wurden 12 g Natriumacetat hinzugefügt. Anschließend erfolgte die langsame Zugabe von 22 g 40 proz. Peressigsäure bei einer Badtemperatur von 0°C. Die Reaktionstemperatur sollte dabei nicht über 10°C ansteigen. Es wurde 1 Std. bei 0°C nachgerührt und dann das Reaktionsgemisch in 80 ml Eiswasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung säurefrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließende fraktionierte Destillation ergab als Fraktion zwischen 82 und 84°C eine Mischung aus 8 und 2-Propenyloxiran 98 im GC-Verhältnis von 90 : 10.

Kp_{760}: 82 - 84°C

Ausbeute: 5,2 g (68% d.Th.)

Durch gaschromatographische Trennung (4 m 20% Carbowax/KOH, T = 110°C) erhält man reines 8; t_R (8) = 17 min, t_R (98) = 29 min, t_R (CH_2Cl_2) = 14 min.

MS: m/e = 84 (M^+)

Analyse: C_5H_8O ber. 84,0560 gef. 84,0565 (massensp.)

^{1}H-NMR

60 MHz, CCl_4, C_6H_6: δ (ppm) = 1,16 (d, CH_3, ^3J = 5 Hz)
2,76-3,31 (m, 1-H, 2-H)
5,05-5,72 (m, ^{3}H, ^{4}H, ^{5}H)

250 MHz, C_6D_6, TMS: δ (ppm) = 0,96 (d, CH_3, ^3J = 5,33 Hz)
2,78 (m, 1-H)
(Abb. 11, S. 94) 3,07 (dd, 2-H)
5,13 (dd, ^4H, ^5H)
5,48 (m, ^3H)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

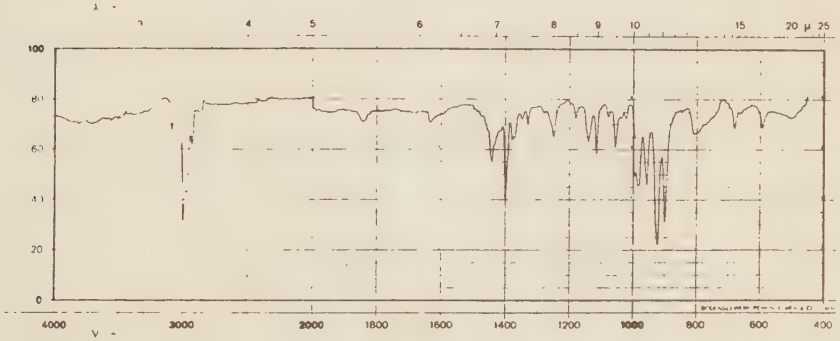
1.) 1-CH_3 bei δ = 0,96ppm ⟶ Dublett bei δ = 2,78ppm für 1-H
mit $^3J_{c,1H,2H}$ = 4,60 Hz

2.) 1-H bei δ = 2,78 ppm ⟶ Singulett bei 0,96ppm für 1-CH_3
Dublett bei δ = 3,07ppm für 2-H
mit $^3J_{2H,^3H}$ = 5,60 Hz

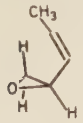
3.) 2-H bei δ = 3,07ppm ⟶ dd bei δ = 5,58ppm für ^3H mit
$^3J_{c,^3H,^4H}$ = 10,0 Hz, $^3J_{t,^3H,^5H}$=21,3 Hz

IR (3% CCl_4): 3080, 3000 cm^{-1} (=C-H); 2960 cm^{-1} (-C-H);
900 cm^{-1} (Epoxid)

Abb. 40:

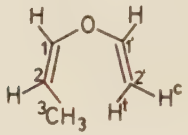


^{1}H-NMR von 8



60 MHz, CCl_4 C_6H_6: δ (ppm) = 1,73 (dd, CH_3, ^2J = 1,9 Hz, ^3J = 7,0 Hz)
3,16-3,58 (m, 1-H, 2-H)
5,38-6,01 (m, ^{3}H, ^{5}H)

5.4.2. 2-Propenylvinylether 9



In eine 200 ml Ampulle die auf die in Kap. 4.5.2. beschriebene Weise vorbehandelt wurde, füllte man 0,4 g 8, 0,4 ml Pyridin in 2 ml p-Xylol. Die Ampulle wurde anschließend unter Vakuum (p = 0,1 Torr) abgeschmolzen und 18 Stdn. in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 252,0°C thermolysiert. Der Reaktionsumsatz betrug nach dieser Zeit 76%.
Die Isolierung des Ethers 9 wurde durch präparative GC-Trennung vorgenommen (5 m 20% OV 25, T = 60°C).

MS: m/e = 84

Analyse: C_5H_8O ber. 84,0560 gef. 84,0558 (massensp.)

^{1}H-NMR

80 MHz, C_6D_6, TMS: δ (ppm) = 1,60 (dd, CH_3)
3,96 (dd, 2'H^C)
4,46 (m, 2H)
5,96 (m, 1H)
6,20 (dd, 2H)

250 MHz, C_6D_6, TMS: δ (ppm) = 1,60 (dd, CH_3, $J_{CH_3,1H}$ = 1,83 Hz)

(Abb. 12, S. 98) 3,98 (dd, 2'-H^c, $^3J_{1'H,2'H^t}$ = 14,04 Hz)

4,45 (m, 2-H, 2'-H^t)

5,95 (dd, 1-H)

6,19 (dd, 1'-H)

Doppelresonanz:

Bei Bestrahlung mit einem 2. R.F.-Feld von

1.) 2-CH_3 bei δ = 1,60ppm ⟶ Dublett bei δ = 5,95ppm für 1-H mit $^3J_{1H,2H}$ = 6,11 Hz

2.) 2H,2'H^t bei δ = 4,45ppm ⟶ Dublett bei δ = 6,19ppm für 1'-H mit $^3J_{1'h,2'H^c}$ = 5,50 Hz

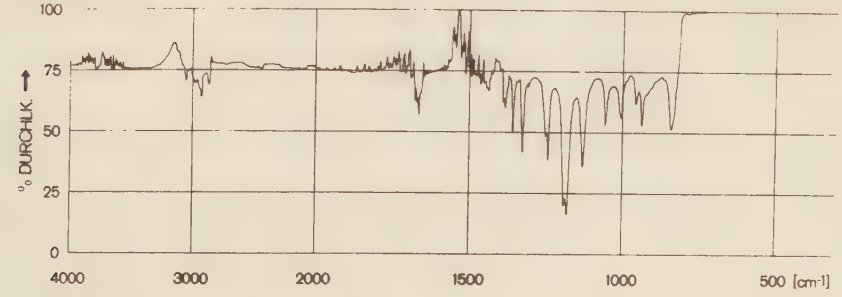
Singulett bei δ = 5,95ppm für 1-H

Singulett bei δ = 1,60ppm für CH_3

3.) 1-H bei δ = 5,95ppm ⟶ Dublett bei δ = 1,60ppm für CH_3 mit $^3J_{CH_3,2H}$ = 7,02 Hz

IR (5% CCl_4): 3050 cm^{-1} (=C-H); 2980, 2920, 2860 cm^{-1} (-C-H); 1180 cm^{-1} (C-O)

Abb. 41:



5.4.3. Kinetik der Umlagerung $\underline{\underline{8}} \rightleftharpoons \underline{\underline{9}}$

$\underline{\underline{8}}$ $\underline{\underline{9}}$

Die Thermolyse wurde in entsprechend vorbehandelten (Kap. 4.5.2.) 25 ml Ampullen durchgeführt. Es wurden jeweils 40 µl einer Lösung aus 0,1 g $\underline{\underline{8}}$, 0,15 ml Pyridin in 2 ml p-Xylol in die Ampullen eingefüllt und unter Vakuum (p = 0,1 Torr) abgeschmolzen. Die Thermolyse erfolgte in einem Heißluftthermostaten bei einer Temperatur von 257,5°C. Die GC-Analyse wurde auf einer Glaskapillarsäule (42 m Marlophen 814, T = 80°C) ausgeführt.

Die Produktausbeute (% PA) wurde nach der in Kap. 6.3. beschriebenen Methode gegen o-Xylol als internem Standard ermittelt.

Tabelle 44: Thermolyseergebnisse der Umlagerung $\underline{\underline{8}} \rightleftharpoons \underline{\underline{9}}$

t (s)	% $\underline{\underline{8}}$	% $\underline{\underline{9}}$	% PA
0	100,0	0	--
7200	89,48	10,52	92
14400	78,45	21,55	91
21600	67,28	37,72	83
28800	59,00	41,00	79
55860	30,09	69,91	75
84600	9,66	90,34	76

Aus der zeitabhängigen Konzentrationsabnahme von $\underline{\underline{8}}$ ergibt sich

die spezifische Geschindigkeitskonstante, die mit dem kinetischen Ansatz einer irreversiblen Reaktion erster Ordnung berechnet wurde. Für die Auswertung wurde ln c_o/c gegen die Zeit t aufgetragen und hieraus durch lineare Regression nach der "least-square-Methode" die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung.

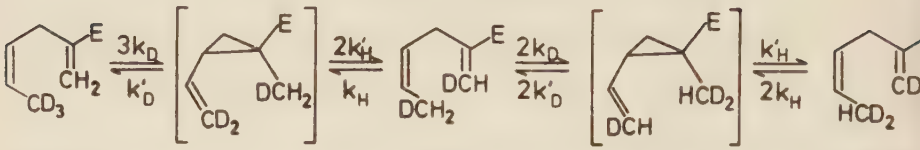
$$k_{\underline{\underline{8}},\underline{\underline{9}}} = (2{,}17 \pm 0{,}09)\ 10^{-5}\ s^{-1}$$

Daraus berechnet sich die freie Gibbs-Aktivierungsenergie bei T = 257,5°C zu

$$\Delta G^{\ddagger} = 43{,}04 \pm 0{,}04 \text{ kcal/mol}$$

6. Anhang

6.1. Berechnung der Thermolyse von 81



[81a] [U] [81b] [V] [81c]

Aufstellung der Zeitgesetze:

$$\frac{d\,[81a]}{d\,t} = 3\,k_D\,[81a] - k'_D\,[U] \qquad (1)$$

$$\frac{d\,[U]}{d\,t} = 3\,k_D\,[81a] - k'_D\,[U] - 2\,k'_H\,[U] + k_H\,[81b] = 0 \qquad (2)$$

$$\frac{d\,[81b]}{d\,t} = 2\,k'_H\,[U] + 2\,k'_D\,[V] - k_H\,[81b] - 2\,k_D\,[81b] \qquad (3)$$

$$\frac{d\,[V]}{d\,t} = 2\,k_D\,[81b] + 2\,k_H\,[81c] - 2k'_D\,[V] - k'_H\,[V] = 0 \qquad (4)$$

$$\frac{d\,[81c]}{d\,t} = k'_H\,[V] - 2\,k_H\,[81c] \qquad (5)$$

Unter Berücksichtigung des Isotopeneffekts vereinfachen sich die Zeitgesetze:

$k_H/k_D = 6 \qquad k_H = 6\,k_D \;;\quad k'_H = 6\,k'_D$

$$\frac{d\,[81a]}{d\,t} = \frac{36}{13}\,k_D\,[81a] - \frac{6}{13}\,k_D\,[81b] \qquad (6)$$

$$\frac{d\,[81b]}{d\,t} = \frac{36}{13}\,k_D\,[81a] - \frac{51}{26}\,k_D\,[81b] + 3\,k_D\,[81c] \qquad (7)$$

$$\frac{d\,[\underline{\underline{81c}}]}{d\,t} = \frac{3}{2}\,k_D\,[\underline{\underline{81b}}] - 3\,k_D\,[\underline{\underline{81c}}] \qquad (8)$$

Daraus ergibt sich:

$$[\underline{\underline{81a}}] \underset{6/13\,k_D}{\overset{36/13\,k_D}{\rightleftharpoons}} [\underline{\underline{81b}}] \underset{3\,k_D}{\overset{3/2\,k_D}{\rightleftharpoons}} [\underline{\underline{81c}}]$$

$k_{\underline{\underline{81a}},\underline{\underline{81b}}} = 36/13\ k_D$ $\qquad$ $k_{\underline{\underline{81c}},\underline{\underline{81b}}} = 3\ k_D$

$k_{\underline{\underline{81b}},\underline{\underline{81a}}} = 6/13\ k_D$ $\qquad$ $k_{\underline{\underline{81b}},\underline{\underline{81c}}} = 3/2\ k_D$

Für den Fall von zwei reversiblen Folgereaktionen erster Ordnung können nach dem Ansatz von Frost-Pearson[59] (S. 161ff) die Konzentrationen der beteiligten Stoffe berechnet werden.

Die Konstanten sind:

$\lambda_1 = 0$

$\lambda_2 = 1/2\ (p + q) = 4{,}9118\ k_D$ $\qquad$ $p = 7{,}7308\ k_D$

$\lambda_3 = 1/2\ (p - q) = 2{,}8189\ k_D$ $\qquad$ $q = 2{,}0929\ k_D$

Die Terme für die Konzentrationen lauten dann:

$$[1] = 100\ (0{,}10 + 0{,}1109\ e^{-4{,}9118\,k_D\,t} + 0{,}7891\ e^{-2{,}8189 k_D\,t}) \qquad (9)$$

$$[2] = 100\ (0{,}60 - 0{,}5150\ e^{-4{,}9118\,k_D\,t} - 0{,}0850\ e^{-2{,}8189 k_D\,t}) \qquad (10$$

$$[3] = 100\ (0{,}30 + 0{,}4041\ e^{-4{,}9118\,k_D\,t} - 0{,}7041\ e^{-2{,}8189 k_D\,t}) \qquad (11$$

Berechnung der Peakhöhen der einzelnen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum:

$$F_{CH_2} = \frac{2\ (\ [\underline{\underline{81a}}] + [\underline{\underline{81b}}] + [\underline{\underline{81c}}]\ )}{[\underline{\underline{81b}}] + 2\ [\underline{\underline{81c}}]} \quad \Big| \quad [\underline{\underline{81c}}] \triangleq CH_nD_{3-n} \tag{12}$$

$$F_{OCH_3} = \frac{3\ (\ [\underline{\underline{81a}}] + [\underline{\underline{81b}}] + [\underline{\underline{81c}}]\ )}{[\underline{\underline{81b}}] + 2\ [\underline{\underline{81c}}]} \tag{13}$$

$$F_{vinyl} = \frac{4\ (\ [\underline{\underline{81a}}] + [\underline{\underline{81b}}] + [\underline{\underline{81c}}]\ )}{[\underline{\underline{81b}}] + 2\ [\underline{\underline{81c}}]} \tag{14}$$

6.2. Formeln, Konstanten

Berechnung der Aktivierungsenergien:

Aktivierungsenthalpie: $\Delta H^{\ddagger}_{T_m} = E_A - R\ T_m$

Aktivierungsentropie: $\Delta S^{\ddagger}_{T_m} = R \left[\ln A - \ln \frac{k_B \cdot T_m}{h} - 1 \right]$

freie Aktivierungsenergie: $\Delta G^{\ddagger}_{T_m} = \Delta H^{\ddagger} - T \Delta S^{\ddagger}$

Die Berechnung eines k_r-Wertes bei einer Temperatur wurde ausgeführt nach:

$$\Delta G^{\ddagger} = - R\ T \ln \frac{k_r \cdot h}{k_B \cdot T}$$

Die verwendeten Konstanten:

Gaskonstante: $R = 1{,}9872$ [cal/grd mol]

$8{,}3143$ [J/grd mol]

Planck'sches Wirkungsquantum: $h = 6{,}6256\ 10^{-34}$ [J/s]

Boltzmann-Konstante: $k_B = 1{,}38054\ 10^{-23}$ [J/grd]

Als Umrechnungsfaktoren wurden benutzt:

Energie: 1 cal = 4,184 J

Temperatur: $0\,^{\circ}C = 273{,}15$ [K]

Entropie: 1 e.u. = 1 [cal/grd mol]

6.3. Ausbeuteberechnung

Die Ermittlung der Produktausbeute (%PA) bei den kinetischen Berechnungen geschah gegen einen internen Standard nach der Formel

$$[\%]\,PA = 100\,\frac{(F_{\underline{1}})_t + (F_{\underline{2}})_t \cdot (F_{St})_o}{(F_{\underline{1}})_o \cdot (F_{St})_t}$$

$(F_{\underline{1}})_t$: Flächenzahl von $\underline{1}$ zur Zeit t

$(F_{\underline{1}})_o$: Flächenzahl von $\underline{1}$ zur Zeit t = 0

(F_{St}) : Flächenzahl des internen Standards

$\underline{1}$ = Edukt

$\underline{2}$ = Produkt

7 Literaturverzeichnis

1. W. Oppholzer, V. Snieckus, Angew. Chem. 90, 506 (1978)
2. a) W.R. Roth, J. König, Justus Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965)
   b) R.J. Ellis, H.M. Frey, J. Chem. Soc. 1964, 5578
3. J. König, Dissertation Köln 1967
4. W.R. Roth, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964)
   D.S. Glass, R.S. Boikess, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1966, 999
5. E.J. Corey, H. Yamamoto, D.K. Herron, K. Achiwa, J. Am. Chem. Soc. 92, 6635 (1970)
6. a) M.P. Schneider, A. Rau, J. Am. Chem. Soc. 101, 4426 (1979)
   b) J.M. Brown, B.T. Golding, J.J. Stoffko jr., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 319
7. J.M. Brown, Chem. Commun. 1965, 226
8. S.J. Rhoads, R.D. Cockroft, J. Am. Chem. Soc. 91, 2815 (1969)
9. M. Rey, A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 48,1985 (1965)
10. a) Übersicht: S.J. Rhoads, N.R. Raulins, Org. React. 22, 1 (1975)
    b) M.J.S. Dewar, D.H. Lo, J. Am. Chem. Soc. 93, 7201 (1971
    c) H.E. O'Neal, S.W. Benson, J. Phys. Chem. 71, 2903 (1967
11. J.J. Gajewski, R.J. Weber, R. Braun, M.L. Manion, B. Hymen, J. Am. Chem. Soc. 99, 816 (1977)
12. S.W. Benson, Thermodynamical Kinetics, 2nd Ed., J. Wiley 1976, S. 271 ff

13. P. Kurtz, Justus Liebigs Ann. Chem. 658, 6 (1962)

14. F. Bohlmann, W. Karl, Chem. Ber. 105, 355 (1972)

15. a) J.M. Osbond, J.C. Wickens, DOS 1 961 776 (1970)
b) H. Lindlar, R. Dubius, Org. Synth. V, 880 (1973)

16. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 106 ff

17. W.v.E. Döring, A.K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162, (1954)

18. D. Lefort, C. Paquot, J. Sorba, Bull. Soc. Chim. 1959,1385

19. M.E. Wolff, S.-Y. Cheng, Tetrahedron Lett. 1966, 2507
A.v. Wartburg, J. Binkert, E. Angliker, Helv. Chim. Acta 45, 2139 (1962)

20. D.A. Evans, A.M. Golob, J. Am. Chem. Soc. 97, 4765 (1975)
D.A. Evans, J.V. Nelson,J. Am. Chem. Soc.102, 774 (1980)

21. B. Franzus, M.L. Scheinbaum, D.L. Waters, H.B. Bowlin, J. Am. Chem. Soc. 98, 1241 (1976)

22. O. Papies, W. Grimme, Tetrahedron Lett. 1980, 2799

23. W.v.E. Döring, G. Horowitz, K. Sachdev, Tetrahedron 33, 273 (1973)

24. E.W. Schlag, B.S. Rabinowitch, J. Am. Chem. Soc. 82, 5996 (1960)

25. M.R. Wilcott, R.L. Cargill, A.B. Sears, Prog. Org. Chem. 9, 25 (1972)

26. W.v.E. Döring, K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 97,5512 (1975)

27. W.v.E. Döring, K. Sachdev, J. Am. Chem. Soc. 96,1168 (1974)

28. H. Teranishi, S.W. Benson, J. Am. Chem. Soc. 85,2887 (1963)

K.W. Egger, A.T. Cocks, Helv. Chim. Acta 56, 1516 (1973)

K.D. King, R.D. Goddard, J. Phys. Chem. 80, 546 (1976)

E. Ciganek, J. Am. Chem. Soc. 87, 652 (1965)

F.-G. Klärner, S. Yaslak, M. Wette, Chem. Ber. 110, 107 (1977)

F.-G. Klärner, S. Yaslak M. Wette, Chem. Ber. 112, 1168 (1979)

F.-G. Klärner, Tetrahedron Lett. 1974, 19

33. R. Wehner, H. Günther, J. Am. Chem. Soc. 97, 923 (1975)

34. M. Balci, H. Fischer, H. Günther, Angew. Chem. 92, 316 (1980)

35. R. Hoffmann, W.-D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. 93, 6941 (1971)

36. R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907

37. H. Günther, Tetrahedron Lett. 1970, 5173

38. P. Pearson jr., A. Choplin, V.W. Laurie, J. Chem. Phys. 62, 4859 (1975)

P. Pearson jr., A. Choplin, V.W. Laurie, J. Chem. Phys. 62, 2949 (1975)

39. J.H. Chang, Dissertation Buffalo 1976

J.J. Tufariello, J.H. Chang, A.C. Bayer, J. Am. Chem. Soc. 101, 3315 (1979)

40. J.R. Chesik, J. Am. Chem. Soc. 84, 3250 (1962)

41. K. Fellenberger, W. Schöllkopf, C.A. Bahn, P.v.R. Schleyer, Tetrahedron Lett. 1972, 359

42. J.I. Baumann, D.M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 90, 1920 (1968)

43. a) W.R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 113, 1818 (1980)
b) H.-W. Lennartz, Dissertation Bochum 1979
44. F. Adamsky, Dissertation Bochum 1981
45. G. Boche, G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1974, 2449
46. P. Levis, M. Brookhardt, J. Am. Chem. Soc. 97, 651 (1975)
47. A.G. Anastassiou, R.C. Griffith, Tetrahedron Lett. 1973, 3067
48. W. Rüngeler, Diplomarbeit Bochum 1977
49. H.H. Harkins, T.B. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 51, 1237 (1929)
50. M. Regitz, F. Menz, Chem. Ber. 101, 2622 (1968)
51. J.A. Marshall, N.H. Andersen, A.R. Hochstetler, J. Org. Chem. 32, 113 (1967)
52. J.P. Marino, D.M. Floyd, J. Am. Chem. Soc. 96, 7138 (1974)
53. D.A. Ames, A.N. Covell, T.G. Goodburn, J. Chem. Soc. 1963, 5883
54. L. Skattebøl, J. Org. Chem. 29, 2951 (1964)
55. K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 97, 949 (1975)
56. D. Seyferth, A. Yamazaki, D.L. Allestone, J. Org. Chem. 28, 703 (1963)
57. H. Lepper, Dissertation Köln 1967
58. nach einer Vorschrift aus: Organikum, VEB Wissenschaft, Berlin 1972, S. 600
59. A.A. Frost, R.G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, V. Chemie, Weinheim 1973

M. Warner, S.-L. Lu, J. Am. Chem. Soc. 102, 331 (1980)

62. L.A. Paquette, W.E. Volz J. Am. Chem. Soc. 98, 2910 (1976)

63. a) E. Vogel, H. Günther Angew. Chem. 79, 429 (1967)
b) E. Vogel, Nachr. Chem Tech. 21, 264 (1973)

63 H. Klein, W. Kursawa W. Grimme Angew. Chem. 85, 624 (1973)

64. J.K. Crandall, R.J. Watkins, Tetrahedron Lett. 1967, 1717

65. M. Karpf, A.S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 60, 3045 (1977)

66. A.N. Pudovik, B.E. Ivanov, J. Gen. Chem. 26, 3087 (1956)

67. J.C. Pommelet, N. Manisse, J. Chuche, Tetrahedron 28, 3929 (1972)

68. a) M. Schneider, A. Rau, J. Am. Chem. Soc. 101, 4426 (1979)
b) M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975)
c) J.M. Brown, B.T. Golding, J.J. Stoffko jr., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1973, 319

69. a) H. Klein, W. Grimme, Angew. Chem. 86, 742 (1974)
b) D.D. Haas, W.H. Rastetter, J. Am. Chem. Soc. 98, 6353 (1976)

70. W.v.E. Döring, W.R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
H. Günther, J.B. Pawliczek, J. Ulmen, W. Grimme, Angew. Chem. 84, 539 (1972)

71. R.J. Crawford, V. Vukov, H. Tokunaga, Canad. J. Chem. 51, 3718 (1973)

72. R.J. Crawford, M. Arai, Canad. J. Chem. 50, 2158 (1972)

73. Beschreibung der Apparatur in: W.R. Roth, R. Breuckmann, W. Grimme, Chem. Ber., in Druck
H.L. Goltz, J.B. Moffat, J. Chromat. Sciences 8, 596 (1970

74. J. Cologne, R. Marey, Org. Synth. IV, S. 601

75. J. Reif, Chem. Ber. 39, 1603 (1906)

76. S.P. Mulliken, R.L. Wakeman, H.T.Gerry, J. Am. Chem. Soc. 57, 1606 (1935)

77. analog-Vorschrift: M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2318 (1978)

78. analog-Vorschrift: S.C. Thomason, D.G. Kubler, J. Chem. Ed. 45, 546 (1968)

79. M. Regitz, J. Hocker, A. Liedhegener, Org. Synth. V, S. 179

80. H. Bretschneider, N. Karpitschka, G. Piekarski, Monatshefte Chemie 84, 1084 (1953)

81. C.E. Castro, E.J. Gaughan, D.C. Owsley, J. Org. Chem. 31, 4071 (1966)

Lebenslauf

Name	:	Wolfgang Rüngeler
Geboren	:	5. August 1952
Familienstand	:	ledig
Schulbildung	:	1959 - 1963 Volksschule in Oberhausen-Osterfeld
		1963 - 1971 Novalis-Gymnasium in Oberhausen
Abitur	:	11. Mai 1971
Studium	:	2.11.1971 Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
		1974 Vordiplom
		1976 - 1977 Diplomarbeit
Diplom	:	6. Oktober 1977
Dissertation	:	November 1977 bis März 1981 Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner